



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Youssef EL BITOURI

le mardi 9 décembre 2014

Titre :

MODÉLISATION CHEMO-MÉCANIQUE DU BÉTON BAS-PH : APPLICATION AU
CALCUL DES STRUCTURES DE STOCKAGE DES DÉCHETS RADIOACTIFS

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED MEGEP : Génie civil

Unité de recherche :

Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions

Directeur/trice(s) de Thèse :

Pr. Alain Sellier

Mcf. Laurie Buffo-Lacarrière

Jury :

M. GARCIA-DIAZ Eric, Pr. Ecole des Mines d'Alès, Président

M. AMIRI Ouali, Pr. Polytech Nantes, Rapporteur

M. BENBOUDJEMA Farid, Pr. ENS Cachan, Rapporteur

M. BOURBON Xavier, Dr. Andra, Examineur

M. SELLIER Alain, Pr. Université de Toulouse, Examineur

Mme BUFFO-LACARRIERE Laurie, Mcf. IUT GC Toulouse, Examinatrice

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord mes directeurs de thèse pour leurs conseils et leur pédagogie tout au long de ces trois années de thèse. Un grand merci à Laurie et Alain. Qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance pour tout ce qu'ils m'ont apporté.

Je remercie Gilles Escadeillas pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) et pour ses précieux conseils.

Mes remerciements vont également à L'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs (ANDRA) et plus précisément à Messieurs Xavier Bourbon et Guillaume Camps qui ont suivi de près ce travail.

Je remercie Ouali Amiri et Farid Benboudjema pour avoir rapporté ce travail de thèse et pour leurs remarques pertinentes et constructives. Merci également à Eric Garcia-Diaz pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Merci pour les nombreux commentaires qu'ils ont pu faire sur ce travail.

Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire (LMDC), personnel technique, administratif, d'entretien. Un merci particulier à Vanessa Mazars pour son aide et ses conseils. Je remercie également Yann Bouaskeur pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Un grand merci à Erick Ringot pour ces encouragements et ses conseils notamment pour l'aventure de l'entrepreneuriat.

Je tiens à remercier mes collègues doctorants (anciens et nouveaux) pour leur accueil chaleureux, pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter au cours de ma thèse et pour l'ambiance qu'ils ont su créer. Un merci particulier aux occupants du bureau 223 : Said, Raphael, Hugo, Gin, Pablo, Thomas, Peter, Sylvain, Suuad, Carolina, Ponleu, Gael, François, Titi Leung et tous les autres doctorants que j'ai pu côtoyer.

Un grand merci à ma famille : à ma mère, mon père, ma sœur et mon frère qui m'ont aidé tout au long de mes études et à qui je dois tout.

Mes dernières pensées vont à ma femme. Je la remercie du fond du cœur pour sa patience, sa compréhension et son amour qui m'ont permis d'avancer durant ces années.

Résumé

L'objectif de ce travail de thèse était de concevoir un outil capable de simuler l'évolution chimique des liants bas-pH employés dans les structures de stockage des déchets radioactifs.

Cet outil est constitué d'un modèle d'hydratation phénoménologique précédemment développé et d'un modèle d'évolution chimique complémentaire. Le premier modèle est utilisé à court-terme. Il permet de prédire le développement de l'hydratation au jeune âge et ses conséquences. Mais compte-tenu que ce modèle a été développé pour des applications au jeune âge, il est basé sur une stœchiométrie fixe des hydrates créés et ne permet pas de prendre en compte les spécificités des liants bas-pH (évolution chimique à long-terme par réaction de la silice résiduelle). Ainsi, un modèle d'évolution chimique adapté pour prédire l'évolution chimique à long-terme est proposé. Ce modèle « long-terme » est basé sur une stoechiométrie évolutive des hydrates. Pour cela, il utilise l'équation de conservation de la masse calcium, qui permet de décrire les échanges de calcium entre les différents hydrates et anhydres. Cette équation intègre les cinétiques d'échanges qui sont fonction de l'écart à l'équilibre thermodynamique, de la microstructure et de la température. Enfin, un couplage de l'évolution chimique et l'évolution des propriétés mécanique a été effectué dans le but de simuler le comportement mécanique de la structure de stockage des déchets radioactifs.

Mots clés : hydratation, équilibre, modélisation, liants bas-pH, C-S-H, endommagement

Abstract

The purpose of this work concerns to design a tool able to simulate the chemical evolution of low-pH cements used in radioactive waste storage.

This tool consists of a phenomenological hydration model previously developed and a complementary chemical evolution model. The first model is used for short-term. It can predict the development of hydration at early age and its consequences. But taking into account that this model has been developed for applications at a young age, it is based on a fixed stoichiometry of hydrates and does not take into account the specificities of low-pH cements (chemical evolution at the long-term by reaction of residual silica). Thus, a chemical evolution model at the long-term is proposed. This model is based on a variable stoichiometry of hydrates. For this, it uses the calcium mass balance for describing calcium exchange between the various hydrates and anhydrous. This equation includes the kinetics of exchanges which are based on the difference in the thermodynamic equilibrium, of the microstructure and temperature. Finally, a coupling with mechanical properties evolution was performed to simulate the mechanical behavior of the radioactive waste storage facility.

Keywords : hydration, equilibrium, modelling, low-pH cements, C-S-H, damage

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	10
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	15
1. INTRODUCTION	16
2. LES LIANTS BAS-PH : PRINCIPE DE FORMULATION	17
3. HYDRATATION DES LIANTS COMPOSES	20
3.1. Hydratation du ciment Portland	20
3.1.1. Réactions d'hydratation.....	20
3.1.2. Evolution de l'hydratation	21
3.2. Réactions des additions.....	22
3.2.1. Additions pouzzolaniques.....	23
3.2.2. Laitier.....	23
3.3. Caractéristiques des hydrates formés.....	24
3.3.1. Les silicates de calcium hydratés.....	24
3.3.2. Les autres hydrates	30
4. HYDRATATION DES LIANTS BAS-PH	31
4.1. Evolutions chimiques au cours de l'hydratation.....	31
4.1.1. Minéralogie du solide	31
4.1.2. Etude de la solution interstitielle	36
4.2. Equilibre chimique à long-terme des pâtes bas-pH hydratées	37
4.2.1. Hydratation accélérée.....	38
4.2.2. Systèmes modèles.....	39
4.2.3. Calculs thermodynamiques.....	41
5. MODELISATION DE LA CINETIQUE D'HYDRATATION DES LIANTS COMPOSES	44
5.1. Modèles microstructuraux	44
5.2. Modèles phénoménologiques	45
5.2.1. Modèle de (Waller, 1999)	45
5.2.2. Modèle de (De Schutter, 1999).....	47
5.2.3. Modèle d'hydratation multiphasique (Buffo-Lacarrière , 2007).....	48
6. EVOLUTION DES PROPRIETES MECANQUES	53
6.1. Evolution des propriétés mécaniques au cours de l'hydratation.....	53
6.2. Modélisation de l'évolution des propriétés mécaniques.....	56
6.2.1. Modèles basés sur la théorie de l'homogénéisation	56
6.2.2. Lois empiriques.....	57
7. CONCLUSIONS ET OBJECTIFS DE L'ETUDE	59
CHAPITRE II : MODELE D'EVOLUTION CHIMIQUE	61
1. INTRODUCTION & OBJECTIFS.....	62
2. ETUDE EXPERIMENTALE.....	64
2.1. Matériels et méthodes	64
2.2. Résultats et discussion	66
2.2.1. Résultats à 3 mois en cure endogène à 20°C.....	66
2.2.2. Mise en évidence de l'évolution chimique	69
2.2.3. Effet de la température.....	70
3. MODELE D'EVOLUTION CHIMIQUE.....	71
3.1. Mécanismes principaux	71
3.2. équations constitutives	74
3.2.1. Equation de conservation de la masse calcium	74

3.2.2. Equation de cinétique locale.....	75
3.3. Détermination des paramètres du modèle.....	79
4. MISE EN ŒUVRE DU MODELE	79
4.1. Application pour le liant bas-pH B ⁴⁰	80
4.1.1. Simulation de l'évolution chimique au cours de l'hydratation à court-terme	80
4.1.2. Simulation de l'évolution chimique au cours de l'hydratation à long-terme	83
4.2. Application pour le liant bas-pH T ^L	87
4.2.1. Simulation de l'évolution chimique au cours de l'hydratation à court-terme	87
4.2.2. Simulation de l'évolution chimique au cours de l'hydratation à long-terme	90
5. CONCLUSION	93
CHAPITRE III : COUPLAGE DU MODELE D'EVOLUTION CHIMIQUE A UN MODELE MECANIQUE ET APPLICATION A UN CALCUL D'UN ELEMENT D'OUVRAGE DE STOCKAGE.....	95
1. INTRODUCTION & OBJECTIFS.....	97
2. COUPLAGE CHEMO-MECANIQUE POUR LA PREDICTION DU COMPORTEMENT DU JEUNE AGE A LONG-TERME	98
2.1. Calcul du degré d'hydratation moyen.....	98
2.2. Evolution des propriétés mécaniques au cours de l'hydratation.....	101
3. PRESENTATION DU MODELE MECANIQUE.....	104
3.1. Principe général	104
3.2. Modèle rhéologique	105
3.3. Modèle d'endommagement	111
3.3.1. Considérations générales.....	111
3.3.2. Notations.....	113
3.3.3. Lois constitutives.....	114
4. APPLICATION A UN ELEMENT DE STRUCTURE DE STOCKAGE	115
4.1. Présentation de la structure	115
4.2. Mise en œuvre du coulage par phase	117
4.3. Paramètres d'entrée nécessaires au calcul	118
4.3.1. Paramètres du modèle d'hydratation « court-terme ».....	118
4.3.2. Paramètre du modèle d'évolution chimique « long-terme ».....	120
4.3.3. Conditions aux limites thermiques et hydriques	121
4.3.4. Données d'entrée du modèle mécanique et conditions aux limites.....	122
4.4. Analyse des résultats.....	124
4.4.1. Calcul thermo-chimique.....	124
4.4.2. Calcul mécanique.....	127
5. CONCLUSION	129
CONCLUSIONS & PERSPECTIVES.....	131
CONCLUSIONS GENERALES	132
PERSPECTIVES	134
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	136
ANNEXES	145

LISTE DES ILLUSTRATIONS

Figures

Figure 1: Dispositif de scellement de galerie de stockage.....	11
Figure 2: Concept ANDRA d'alvéoles de stockage des déchets radioactifs.....	16
Figure 3: Evolution du pH de la solution interstitielle d'un béton CEMI soumis à une lixiviation pure, densité de flux= 10^{-10} m/s (Atkinson, 1985) cité par (Codina, 2007)	17
Figure 4: Composition de la phase liquide dans le système $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ en fonction du rapport molaire Ca/Si dans la phase solide C/S ($X=\text{Ca}$ ou Si) (Atkinson, 1985) cité par (Codina, 2007)	18
Figure 5: pH de la solution interstitielle en fonction de la teneur en silice du liant (Cau-Dit-Coumes, 2003)	19
Figure 6: Représentation de l'évolution du flux thermique lors de l'hydratation du ciment Portland (Bourissai, 2010) (schéma adapté de (Nelson et al., 1990) cité dans (Bourissai, 2010))	22
Figure 7: Fréquence du rapport molaire C/S d'une pâte de ciment Portland âgée entre 1 jour et 3 ans et demi (Richardson, 1999)	25
Figure 8: Prédiction du rapport molaire C/S des C-S-H formés par l'hydratation des ciments au laitier (Kolani et al., 2012)	27
Figure 9: Evolution du rapport C/S dans le système $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ en fonction de la concentration en calcium dans la solution, données extraites des références (Berner, 1992 ; Taylor, 1997 ; Fuji et Kondo, 1981, 1983 ; Chen et al., 2004)	28
Figure 10: Evolution de la concentration en silicium en fonction de la concentration en calcium des solutions d'équilibre des C-S-H (extrait de (Henocq, 2005))	29
Figure 11: Evolution du pH en fonction du rapport C/S (Chen et al., 2004)	29
Figure 12: Teneur en portlandite dans des pâtes de ciment hydratées âgées de 3 mois (Garcia Calvo et al., 2010)	32
Figure 13: Localisation des résultats de micro-analyse EDS dans le plan défini par les rapports molaires A/C et S/C (Bach, 2010) ($T^1=T^{\text{CV}}$, $T^3=T^{\text{L}}$).....	33
Figure 14: Densité de probabilité des rapports molaire C/S des pâtes B^{40} (a), et T^{CV} (b) après 6 mois de cure endogène à 20°C (Bach et al., 2012)	34
Figure 15: Influence de la température sur la distribution des rapports molaires C/S de la pâte B^{40} (a) et T^{CV} (b) après 6 mois de cure à 50°C et 80°C (Bach et al., 2012).....	35
Figure 16: Distribution des rapports C/S et A/S du solide du liant T^{CV} après hydratation accélérée à 20°C (Bach, 2010)	39
Figure 17: Influence de la température sur le pH d'équilibre des différents systèmes relatifs au liant $T1^{\text{CV}}$ (pâte âgée d'un an, système modèle, suspension cimentaire ayant subi une hydratation accélérée) (Bach, 2010)	40
Figure 18: Modélisation de l'assemblage minéralogique dans un liant binaire CEMI+FS en fonction du taux de substitution (Lothenbach et al. 2011)	42
Figure 19: Modélisation de l'assemblage minéralogique dans un liant binaire CEMI+CV en fonction du taux de substitution (Lothenbach et al. 2011)	43
Figure 20 : Modélisation de l'assemblage minéralogique dans un liant binaire CEMI+Laitier en fonction du taux de substitution (Lothenbach et al. 2011)	44
Figure 21: Exemple de représentation 2D construite par HYMOSTRUC (Liu et al., 2013)	45
Figure 22: Evolution du module d'élasticité (a) et de la résistance en traction (b) d'un béton à base de CEM I en fonction du degré d'hydratation (De Schutter et Taerwe, 1996)	54
Figure 23; Probabilité de percolation en fonction du degré d'hydratation pour des pâtes ayant différents rapports E/C (Torrenti et Benboudjema, 2005).....	55
Figure 24: Evolution de la résistance en compression au cours de l'hydratation pour des pâtes (a), des mortiers (b), et des bétons (c) à base de CEM I ayant des E/C différents (Torrenti et Benboudjema, 2005).....	55
Figure 25: Représentation multi-échelle des matériaux composites à base de matériaux cimentaires (Constantinides et Ulm, 2004).....	57
Figure 26: démarche globale de l'étude.....	60
Figure 27: Montage en série du modèle d'hydratation et du modèle d'évolution chimique	63
Figure 28: schéma de principe des manipulations	64
Figure 29: Exemple du quadrillage d'une zone analysée de la pâte hydratée T^{L} (grandissement x300, espacement de $1\mu\text{m}$).....	65
Figure 30: Localisation des résultats des analyses EDS dans le plan défini par les rapports molaires S/C (mol/mol) et A/C (mol/mol)	67

Figure 31: Distribution du rapport C/S de la pâte du liant T^L hydratée pendant 3 mois à 20°C.....	68
Figure 32: Distribution du rapport A/S de la pâte du liant T^L hydratée pendant 3 mois à 20°C.....	68
Figure 33: Distribution du rapport C/S de la pâte du liant T^L hydratée pendant 3 mois, 6 mois et 9 mois à 20°C. 69	
Figure 34: Comparaison des distributions du rapport C/S de la pâte du liant TL hydratée pendant 6 mois et 9 mois à 20°C et 50°C.....	70
Figure 35: Equilibres chimiques dans le système $CaO-Si_2H_2O$ à température ambiante (d'après les résultats de (Fuji et Kondo, 1981) et (Taylor, 1997))	72
Figure 36: Mécanismes principaux : Evolution chimique vers un état d'équilibre à long-terme.....	73
Figure 37: Schématisation des différents termes.....	74
Figure 38: Effet de la création d'une nouvelle couche d'hydrates sur l'accessibilité aux anhydres (clinker et laitier)	76
Figure 39: Allure de la fonction f pour le clinker calibrée sur le liant T^L	77
Figure 40: Allure de la fonction g	77
Figure 41: Allure de la fonction h	78
Figure 42: Continuité de la cinétique d'hydratation à 28 jours	79
Figure 43: Validation de la cinétique d'hydratation sur un essai calorimétrique Langavant.....	81
Figure 44: Evolution des degrés d'hydratation de chaque phase anhydre.....	82
Figure 45: Illustration des échanges internes de calcium entre les différents composés.....	85
Figure 46: Evolution de la concentration en calcium	86
Figure 47: Dissolution du calcium solide des aluminates et du calcium anhydre du clinker	86
Figure 48: Evolution du rapport C/S des phases siliceuses.....	87
Figure 49 : Validation de la cinétique d'hydratation du liant T^L et d'un ciment de référence à base de CEM I.....	88
Figure 50 : Degrés d'hydratation de chaque constituant du liant T^L	89
Figure 51 : Evolution de la teneur en portlandite dans le liant T^L	89
Figure 52 : Evolution de la concentration en calcium liquide (pâte T^L)	92
Figure 53: Dissolution du calcium solide des aluminates et du calcium anhydre du clinker et du laitier (mol/m ³ de pâte).....	92
Figure 54: Evolution du rapport C/S des phases siliceuses.....	93
Figure 55: Prédiction de la formation des C-S-H par le modèle d'hydratation "court-terme" et par le modèle d'évolution chimique "long-terme"	99
Figure 56: Evolution du degré d'hydratation moyen avec l'ancienne et la nouvelle définition pour le liant T^L ... 100	
Figure 57: Evolution des propriétés mécaniques en fonction du degré d'hydratation moyen avec (a) et sans (b) le modèle d'évolution chimique.....	101
Figure 58: Evolution du degré d'hydratation moyen des éprouvettes à base du liant T^L	102
Figure 59: Evolution de la résistance en compression au cours de l'hydratation (courbe=modèle, points= essais (Leung Pah Hang et al., 2013)).....	103
Figure 60: Evolution de la résistance en traction au cours de l'hydratation (courbe=modèle, points= essais (Leung Pah Hang et al., 2013)).....	103
Figure 61: Evolution du module d'élasticité au cours de l'hydratation (courbe=modèle, points= essais (Leung Pah Hang et al., 2013)).....	104
Figure 62: Principe général du modèle mécanique (Buffo-Lacarrière, 2007).....	105
Figure 63: Décomposition des effets de la contrainte totale	106
Figure 64: Mécanisme d'épuisement progressif des sites de fluage (Sellier et al., 2012)	108
Figure 65: Déformations totales (instantanées et différées) sous chargement du béton CEMV en mode endogène	110
Figure 66: Volume Elémentaire Représentatif idéalisé d'un élément de béton endommagé par une microfissuration diffuse (a), et par une macro fissure localisée (b)(Sellier et al., 2013)	111
Figure 67: schématisation de la méthode "rotating-crack" (Sellier et al., 2013)	112
Figure 68: Principe de partition des contraintes dans une zone endommagée en traction : contrainte de fermeture de fissure et sa combinaison avec la contrainte dans la zone non endommagée (Sellier et al., 2013)	112
Figure 69: Elément de structure de stockage étudié.....	115
Figure 70: Schéma de la structure étudiée (Système de scellement de galerie de stockage)	116
Figure 71: maillage de la structure	116
Figure 72: valeurs du temps de latence (T_{lat}) pour les éléments de la structure étudiée.....	117

Figure 73: Calage du dégagement de chaleur du liant T^L	119
Figure 74: Conditions aux limites thermiques	122
Figure 75: Conditions aux limites mécaniques	124
Figure 76: Evolution de la température au cœur du soutènement	124
Figure 77: Evolution de la température au cœur du revêtement	125
Figure 78: Evolution de la température au cœur du massif	125
Figure 79: Champs de température après la mise en place du massif ($t_0=100$ ans)	126
Figure 80: Evolution du degré d'hydratation moyen dans le soutènement (a), le revêtement (b) et le massif (c)	127
Figure 81: Champs d'endommagement dans la direction principale de traction	128
Figure 82: Champs d'ouverture de fissure dans la direction principale de traction (m)	129
Figure 83: Exemple d'imagerie MEB (échantillon conservé 6 mois à 20°C)	148
Figure 84: Exemple de profils MEB	149
Figure 85: Analyse thermique de la pâte hydratée du liant T^L à 28 jours	150

Tableaux

Tableau 1: Quelques formulations de liants bas-pH	19
Tableau 2: Rapport moyen C/S et A/S des pâtes de ciment composées au laitier âgées de 20 ans (Taylor et al., 2010)	26
Tableau 3: Rapports molaires C/S et A/S mesurées de la pâte B^{40} et T^{CV} (Bach, 2010)	35
Tableau 4: Composition (concentrations en mmol/l) et pH des suspensions cimentaires (rapport L/S = 9 ml/g, 24 h d'agitation) préparées à partir de pâtes de ciment (E/C = 0.55) conservées pendant 3, 6 et 12 mois à 20°C (100% d'humidité relative) puis broyées à une granulométrie inférieure à 80µm (Bach, 2010)	36
Tableau 5: Composition (concentrations en mmol/l) et pH des suspensions cimentaires (rapport L/S = 9 ml/g, 24 h d'agitation) préparées à partir de pâtes de ciment (E/C = 0.55) conservées pendant 6 et 12 mois à 20, 50 et 80°C (100% d'humidité relative) puis broyées à une granulométrie inférieure à 80 µm (Bach, 2010)	37
Tableau 6: Influence de la température de cure sur la composition de la fraction liquide du système modèle (concentrations en mmol/l) (Bach, 2010)	39
Tableau 7: Rapports molaires C/S et A/S des C-A-S-H mesurées sur les différents systèmes du liant T^{CV} 20°C (Bach, 2010)	40
Tableau 8: Compositions expérimentale et calculée de la solution du système modèle du liant T^{CV} à 20°C (Bach, 2010)	41
Tableau 9: Compositions chimique des constituants du liant T_L	66
Tableau 10: Donnée d'entrée du modèle d'hydratation	80
Tableau 11: Composition chimique des constituants du liant B^{40}	80
Tableau 12: Données d'entrée du modèle d'hydratation "court-terme"	81
Tableau 13: Valeurs des paramètres de calage	81
Tableau 14: Composition minéralogique donnée par le modèle d'hydratation « court-terme » à 28 jours	82
Tableau 15: Composition minéralogique donnée par le modèle d'hydratation (mol/m3 de pâte)	83
Tableau 16: Quantité de calcium solide (mol/m3 de pâte) dans le calcium anhydre du clinker, dans la portlandite et dans les aluminates en fonction de Ca_{eq}	84
Tableau 17: Quantité de calcium solide (mol/m3 de pâte) dans les phases siliceuses en fonction de Ca_{eq}	84
Tableau 18: Paramètres du modèle déterminés pour le liant B^{40}	86
Tableau 19: Données d'entrée du modèle d'hydratation "court-terme"	88
Tableau 20: Composition minéralogique donnée par le modèle d'hydratation « court-terme » à 28 jours (mol/m3 de pâte)	90
Tableau 21: Quantité de calcium solide (mol/m3 de pâte) dans le clinker anhydre, dans le laitier anhydre et dans les aluminates en fonction de Ca_{eq}	91
Tableau 22: Quantité de calcium solide (mol/m3 de pâte) dans les phases siliceuses en fonction de Ca_{eq}	91
Tableau 23: Paramètres du modèle déterminés pour le liant T^L	91
Tableau 24: Paramètres déterminés par calage	104
Tableau 25: données d'entrée du modèle d'hydratation "court-terme"	118
Tableau 26 : Formulation du béton à base du liant T^L	118
Tableau 27: Jeu de paramètres déterminé par calage sur des essais Langavant	119

Tableau 28: Capacité thermique massique de chaque constituant du béton	120
Tableau 29: Caractéristiques thermiques du béton et du sol (argilite)	120
Tableau 30: Composition chimique fournie par le modèle d'hydratation « court-terme » pour les différents éléments de la structure (mol/m ³ de pâte).....	120
Tableau 31: Paramètres du modèle pour le liant T^L	121
Tableau 32: Valeurs utilisées pour le calcul du coefficient d'échanges convectifs avec l'air.....	122
Tableau 33: Paramètre du modèle rhéologique.....	123
Tableau 34: Système de notation adopté.....	146

INTRODUCTION GENERALE

Contexte

Les pays producteurs d'énergie nucléaire sont confrontés à la problématique de la gestion à long-terme des déchets radioactifs. L'objectif de cette gestion à long-terme est de protéger l'homme et son environnement contre toute émission ou dissémination de matières radioactives. Les concepts de stockage, adaptés à chaque type de déchets, doivent isoler les matières radioactives de l'environnement pendant le temps nécessaire à la décroissance de la radioactivité contenue.

L'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs (ANDRA) est l'établissement chargé de la gestion des déchets radioactifs en France. La solution de référence envisagée par l'ANDRA pour le stockage des déchets moyenne activité à vie longue (MAVL) est un stockage profond dans une formation géologique stable. Ce mode de stockage repose sur trois composantes : les colis qui contiennent les déchets, les ouvrages de stockage dans lesquels sont placés les colis et la formation géologique (argilite) qui constitue une barrière naturelle. Pour les infrastructures de stockage des déchets MAVL, le béton sera largement employé.

La fermeture des ouvrages de stockage comme celle du site nécessitera la mise en place de dispositifs de scellement qui seront constitués d'un élément central en argile gonflante mis entre deux massifs d'appui en béton (Figure 1).

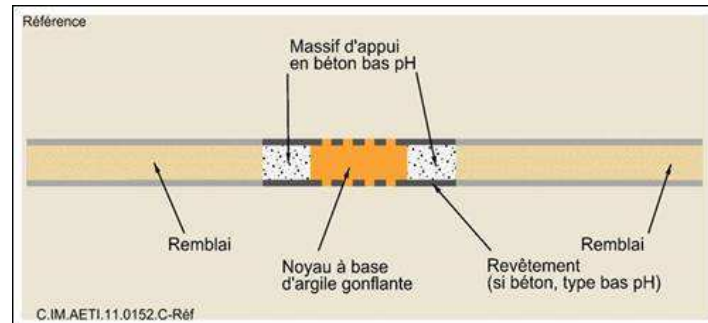


Figure 1: Dispositif de scellement de galerie de stockage

La formulation du béton employé doit répondre à certains critères garantissant le maintien des propriétés physiques de tous les composants du scellement (argiles et béton). Ainsi, afin de limiter les gradients thermiques qui pourraient se développer dans les structures massives (massif d'appui par exemple), le liant à base de béton utilisé doit posséder un faible dégagement de chaleur lors de l'hydratation. De plus, pour limiter les interactions chimiques avec l'argile, le pH de la solution interstitielle du béton utilisé ne doit pas excéder 11. Ces critères ont alors conduit au développement de plusieurs formulations de béton à base de liants appelés « liants bas-pH ». Ces liants « bas-pH » sont composés avec un fort taux de substitution qui va induire des processus d'hydratation différents de ceux d'un ciment « classique », tant d'un point de vue chimique que cinétique.

Objectifs et programme

L'objectif principal de cette étude est de comprendre le comportement à long-terme du béton bas-pH utilisé dans les structures de scellement de galerie afin de décrire leur évolution dans le temps. En effet, les ciments bas-pH se caractérisent par une forte teneur en silice compte-tenu du fort taux de substitution du ciment Portland par des additions. Cette forte teneur en silice va conduire à une consommation totale de la portlandite formée par l'hydratation du clinker (ciment Portland) et à une formation de C-S-H de faible teneur en calcium. Cependant, à court-terme, une grande quantité de silice reste anhydre. Cette silice résiduelle réagit à long-terme avec les C-S-H pour former progressivement de plus en plus de C-S-H avec une faible teneur en calcium. Afin d'évaluer le comportement des structures à base de ce type de matériau, il est nécessaire de prendre en compte cette évolution chimique. La prise en compte de cette évolution chimique est nécessaire tant d'un point de vue mécanique que chimique. D'abord, du point de vue mécanique, la réaction progressive de la silice va influencer le développement des propriétés mécaniques. Ensuite, du point de vue chimique, il est nécessaire de connaître les caractéristiques chimiques du matériau dans la perspective de l'évaluation de sa durabilité. La problématique principale est comment modéliser cette évolution chimique ?

Différentes approches pour modéliser l'évolution chimique des matériaux cimentaires au cours de l'hydratation existent. La première approche consiste à utiliser des modèles d'hydratation microstructuraux type CEM3HYD qui décrivent le développement de la microstructure du matériau au cours de l'hydratation en partant de l'échelle du grain de ciment et en remontant au niveau supérieur. La deuxième approche consiste à utiliser des modèles géo-chimiques type Phreeqc qui sont basés sur les équilibres thermodynamiques et qui peuvent intégrer les phénomènes de transport. Ces deux approches sont bien adaptées aux liants bas-pH, mais sont difficiles à coupler avec des modèles mécaniques sur structure. La dernière approche consiste à utiliser des modèles d'hydratation phénoménologiques qui sont bien adaptés au calcul des structures. Toutefois, ces modèles, étant basés sur une stœchiométrie fixe des hydrates créés, ne permettent pas de considérer l'évolution chimique à long-terme des liants bas-pH (réaction de la silice résiduelle). De plus, la détermination de l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du degré d'hydratation calculé avec ce type de modèles n'est pas appropriée car ces modèles ne considèrent pas le supplément d'hydratation amené par la réaction de la silice résiduelle.

Dans ce travail, nous allons utiliser un modèle d'hydratation phénoménologique développé précédemment (Buffo-Lacarrière, 2007) permettant de prédire la cinétique d'hydratation à court-terme. Ce modèle a été développé pour des applications au jeune âge, il est basé sur une stœchiométrie fixe des hydrates créés et ne permet donc pas de prendre en compte l'évolution chimique à long-terme

(réaction de la silice résiduelle). Pour cela, un modèle d'évolution chimique adapté pour prédire l'évolution chimique à long-terme et basé sur une stoechiométrie évolutive des hydrates sera proposé.

La méthodologie adoptée pour simuler l'évolution chimique des liants bas-pH consiste à utiliser le modèle d'hydratation existant pour la simulation à court-terme. Ensuite, les résultats de ce modèle constitueront les données d'entrée du modèle d'évolution chimique proposé permettant de simuler l'évolution chimique à long-terme.

Le chapitre I sera consacré à une étude bibliographique de l'évolution chimique des liants bas-pH. Nous allons plus particulièrement étudier les différentes propositions de modélisations de l'hydratation des liants composés, ainsi que les différentes approches permettant de prédire le développement des propriétés mécaniques du béton au cours de l'hydratation.

Afin de prendre en compte les spécificités des liants bas-pH (cinétique d'hydratation, hydrates formés), un modèle d'évolution chimique « long-terme » sera proposé dans le chapitre II. Ce modèle devra être capable de simuler l'évolution chimique à long-terme des liants bas-pH utilisés par l'ANDRA dans ses structures de stockage. Un programme expérimental qui a été mis en place pour la caractérisation de cette évolution chimique sera également présenté dans ce chapitre, il servira à mettre au point le modèle.

Le chapitre III sera consacré au couplage chemo-mécanique. L'objectif est de prendre en compte l'effet de l'évolution chimique à long-terme du béton bas-pH sur le développement de ses propriétés mécaniques. L'objectif étant de modéliser de la façon la plus fidèle possible, le comportement de ce béton dans le contexte de la structure de scellement de galerie.

Chapitre I : Revue bibliographique

1. INTRODUCTION	16
2. LES LIANTS BAS-PH : PRINCIPE DE FORMULATION	17
3. HYDRATATION DES LIANTS COMPOSES	20
3.1. Hydratation du ciment Portland	20
3.1.1. Réactions d'hydratation.....	20
3.1.2. Evolution de l'hydratation	21
3.2. Réactions des additions.....	22
3.2.1. Additions pouzzolaniques.....	23
3.2.2. Laitier.....	23
3.3. Caractéristiques des hydrates formés.....	24
3.3.1. Les silicates de calcium hydratés.....	24
a) Stœchiométrie	24
b) Solubilité des C-S-H.....	27
c) Modélisation de la solubilité des C-S-H.....	29
3.3.2. Les autres hydrates	30
4. HYDRATATION DES LIANTS BAS-PH	31
4.1. Evolutions chimiques au cours de l'hydratation.....	31
4.1.1. Minéralogie du solide	31
4.1.2. Etude de la solution interstitielle	36
4.2. Equilibre chimique à long-terme des pâtes bas-pH hydratées	37
4.2.1. Hydratation accélérée.....	38
4.2.2. Systèmes modèles	39
4.2.3. Calculs thermodynamiques	41
5. MODELISATION DE LA CINETIQUE D'HYDRATATION DES LIANTS COMPOSES	44
5.1. Modèles micrstructuraux	44
5.2. Modèles phénoménologiques	45
5.2.1. Modèle de (Waller, 1999)	45
5.2.2. Modèle de (De Schutter, 1999)	47
5.2.3. Modèle d'hydratation multiphasique (Buffo-Lacarrière, 2007)	48
6. EVOLUTION DES PROPRIETES MECANQUES	53
6.1. Evolution des propriétés mécaniques au cours de l'hydratation.....	53
6.2. Modélisation de l'évolution des propriétés mécaniques.....	56
6.2.1. Modèles basés sur la théorie de l'homogénéisation	56
6.2.2. Lois empiriques.....	57
7. CONCLUSIONS ET OBJECTIFS DE L'ETUDE	59

1. INTRODUCTION

Le stockage en formation géologique profonde est l'une des solutions envisagées pour la gestion des déchets radioactifs. Les déchets sont conditionnés dans des colis puis placés dans des ouvrages en béton situés dans une couche géologique stable (argilite). Ce concept de gestion (Figure 2) repose sur l'hypothèse que les barrières considérées (colis, alvéoles et milieu géologique) permettent le confinement des déchets sur une durée suffisante afin d'assurer leur décroissance radioactive.

Un des principaux défis de ce mode de gestion concerne les interfaces ouvrages en béton/argile (argilite et bentonite). Sous l'effet des conditions chimiques très alcalines imposées par le béton, l'argile pourrait se dégrader et perdre une partie de ses propriétés.

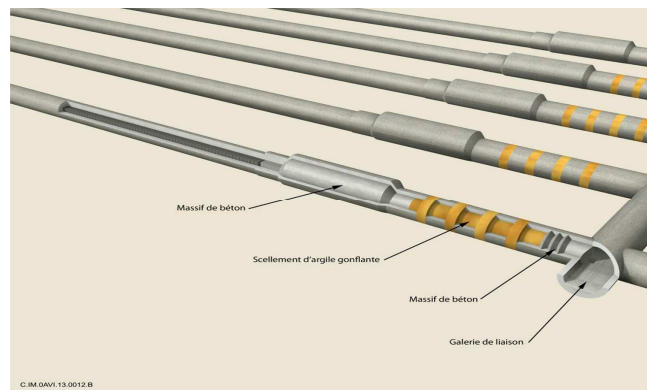


Figure 2: Concept ANDRA d'alvéoles de stockage des déchets radioactifs

Une des solutions envisagées repose sur le développement de bétons dits « bas-pH », dont la réactivité chimique vis-à-vis des argiles est très faible. Ces bétons doivent satisfaire un ensemble d'exigences :

- le pH de leur solution interstitielle ne doit pas excéder 11 pour limiter l'attaque alcaline de l'argile qui provoquerait une altération de ses capacités de confinement,
- les liants qui les constituent doivent posséder un faible dégagement de chaleur lors de l'hydratation, afin de limiter les gradients thermiques qui pourraient se développer dans les structures massives,
- les matériaux frais doivent présenter une ouvrabilité plastique de façon à faciliter leur mise en place,
- une fois durcis, ils doivent développer une résistance mécanique élevée (résistance à la compression supérieure à 70 MPa), facteur de pérennité des ouvrages réalisés,
- enfin, ils doivent être élaborés à partir de constituants industriellement disponibles.

Ce chapitre est consacré à une revue bibliographique sur les spécificités des liants « bas-pH ». Nous allons tout d'abord présenter leur principe de formulation. Ensuite, l'hydratation des liants composés sera abordée, avant une étude sur l'évolution chimique des liants bas-pH. Nous finirons ce chapitre par

un bilan des propositions de modélisation de l'hydratation des liants composés, ainsi que les différentes approches permettant de prédire l'évolution des propriétés mécaniques au cours de l'hydratation.

2. LES LIANTS BAS-PH : PRINCIPE DE FORMULATION

De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été réalisées pour décrire et prédire les différentes évolutions chimiques des matériaux cimentaires (hydratation, dégradations...). Ces études permettent de définir les principes de formulation d'un liant bas-pH. En effet, la pâte de ciment durcie est un matériau poreux constitué de plusieurs phases solides et d'une solution interstitielle très alcaline. Le pH de cette solution est imposé par la phase la plus soluble du matériau jusqu'à sa dissolution totale. L'évolution du pH de la solution interstitielle dépend donc des phases présentes dans le matériau.

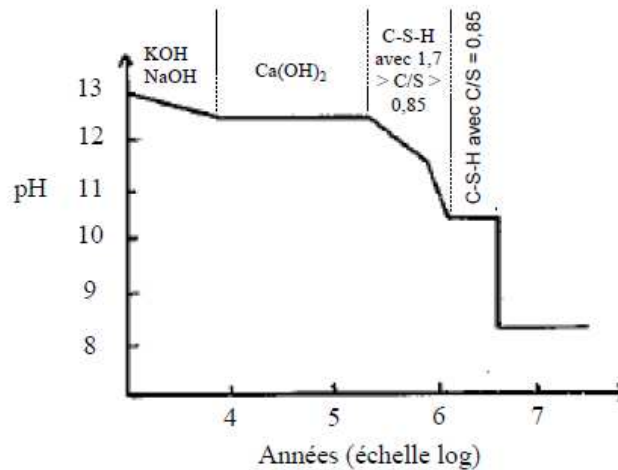


Figure 3: Evolution du pH de la solution interstitielle d'un béton CEMI soumis à une lixiviation pure, densité de flux= 10^{-10} m/s (Atkinson, 1985) cité par (Codina, 2007)

Dans une pâte de ciment Portland, le pH est supérieur à 13 du fait de la présence importante d'alcalins dans la solution interstitielle. Lorsque la pâte de ciment Portland est soumise à une dégradation par l'eau faiblement ionisée (Figure 3), ce sont d'abord les hydroxydes alcalins qui sont lixiviés. Ensuite, la portlandite tamponne le pH à 12,5 jusqu'à sa dissolution totale. Puis, le pH diminue de 12,5 à 10,8 suite à la dissolution non-congruente des C-S-H dont le rapport C/S diminue de 1,7 à 0,85 (Figure 4). Lorsque le rapport C/S atteint 0,85, les C-S-H subissent une décalcification jusqu'à la disparition totale du solide ((Atkinson, 1985) cité dans (Codina, 2007)).

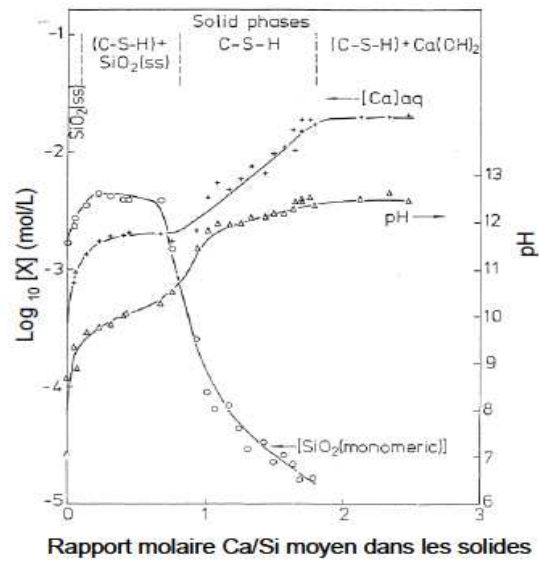


Figure 4: Composition de la phase liquide dans le système $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ en fonction du rapport molaire Ca/Si dans la phase solide C/S ($X=\text{Ca}$ ou Si) (Atkinson, 1985) cité par (Codina, 2007)

Il apparaît donc nécessaire, pour diminuer le pH de la solution interstitielle d'un matériau cimentaire, de limiter autant que possible la teneur en alcalins, en favorisant par exemple leur sorption sur des phases hydratées, de consommer la portlandite qui tamponne le pH à 12,5 afin qu'il soit contrôlé par la dissolution des C-S-H, et de diminuer le rapport C/S des C-S-H au-dessous de 1 pour que le pH de la solution en équilibre avec cette phase soit inférieur ou égal à 11 (Codina, 2007).

Les ajouts hydrauliques et pouzzolaniques présentent donc un grand intérêt pour la formulation des liants bas-pH à partir de composés silico-calciques tels que le ciment Portland. Par réaction pouzzolanique, ils permettent de faire réagir la portlandite formée par hydratation du ciment Portland. Les C-S-H formés sont enrichis en silice, leur rapport C/S est inférieur à celui des C-S-H issus de l'hydratation du ciment Portland. De plus, Hong et Glasser (Hong et Glasser, 1999) montrent que lorsque le rapport C/S des C-S-H diminue, leur capacité à fixer des cations augmente. La concentration des alcalins dans la solution peut donc être réduite par fixation sur des C-S-H riches en silice.

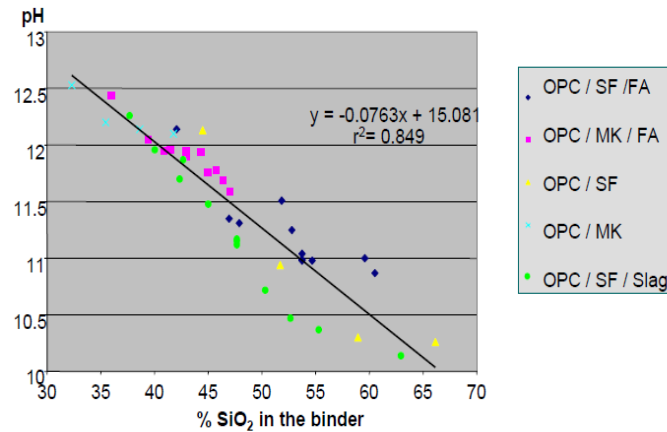


Figure 5: pH de la solution interstitielle en fonction de la teneur en silice du liant (Cau-Dit-Coumes, 2003)

Cau Dit Coumes (2003) montre que pour obtenir un pH de la solution interstitielle inférieur à 11, il faut une teneur en silice dans le liant équivalent supérieure à 50% (Figure 5). Cette teneur en silice est donc un paramètre clé pour formuler un liant bas-pH. Les formulations développées reposent donc sur un ajout massif de pouzzolanes et tendent généralement vers des liants binaires ciment Portland (CEM I)/fumée de silice (FS) ou ternaires ciment Portland/fumée de silice/cendres volantes (CV) ou laitier (L) avec des forts taux de substitution du ciment Portland (de 30 à 70%). Les liants binaires CEM I/fumée de silice sont les plus étudiés (Vuorio et Hansen, 2007 ; Martino, 2007 ; Fries et al, 2007 ; Codina, 2007 ; Bach, 2010). Le Tableau 1 présente quelques formulations de liants bas-pH.

Tableau 1: Quelques formulations de liants bas-pH

Type de liant	Composition	Auteurs
Binaire CEM I / FS	CEM I 70 % FS 30%	(Bach, 2010)
	CEM I 60 % FS 40%	(Bach, 2010)
		(Garcia et al., 2007)
		(Vuorio et Hansen, 2007)
		(Fries et al., 2007)
	CEM I 50% FS 50%	(Martino, 2007)
Ternaire CEM I / FS / CV	CEM I 37.5% FS 32.5% CV 30%	(Codina, 2007)
		(Bach, 2010)
	CEM I 35% FS 35% CV 30%	(Garcia et al., 2007)
	CEM I 40% FS 20% CV 40%	(Nishiuchi et al., 2007)
Ternaire CEM I / FS / Laitier	CEM I 20% FS 32.5% Laitier 47.5%	(Codina, 2007; Bach, 2010)
	CEM I 37.5% FS 31% Laitier 31.5%	

Le liant « bas-pH » est donc **un liant composé avec une forte teneur en silice, formulé pour obtenir un pH de la solution interstitielle inférieur à 11**. Il est obtenu en substituant le clinker par des additions minérales dans des proportions plus importantes que dans des liants composés classiques. Nous allons étudier, dans la suite de ce chapitre, l'hydratation des liants composés, ainsi que les caractéristiques des hydrates formés, avant d'étudier les spécificités des liants bas-pH.

3. HYDRATATION DES LIANTS COMPOSÉS

3.1. HYDRATATION DU CIMENT PORTLAND

3.1.1. Réactions d'hydratation

Le ciment Portland est un mélange de clinker (~95%) et de sulfates de calcium (~5%). Le clinker est lui-même un composé polyphasé obtenu par cuisson d'un mélange de calcaire et d'argile. Les phases anhydres majoritaires constituant le clinker sont : les silicates tricalciques (C_3S) et dicalciques (C_2S), les aluminates tricalciques (C_3A) et les aluminoferrites tétracalciques (C_4AF).

L'hydratation du ciment désigne l'ensemble des réactions chimiques conduisant à la formation d'un solide de microstructure complexe, à partir des phases anhydres mises en contact avec l'eau (Taylor, 1997). Ces réactions s'opèrent, selon la théorie de Le Châtelier, suivant des mécanismes de dissolution des anhydres et de précipitation des hydrates (Le Châtelier, 1900) et sont exothermiques.

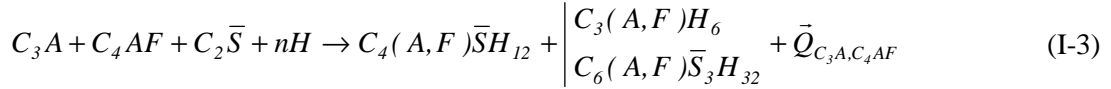
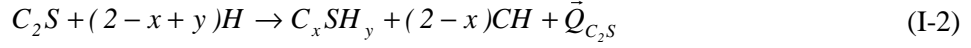
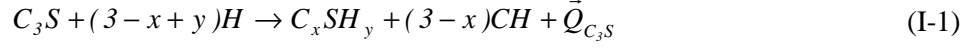
Pour une approche simplifiée, l'hydratation du ciment Portland peut se résumer à l'hydratation des quatre phases anhydres composant le clinker.

L'hydratation des silicates (C_3S et C_2S) produit des silicates de calcium hydratés (C-S-H) et de la portlandite (CH). La réaction d'hydratation des silicates tricalciques (C_3S) a une cinétique plus rapide que celle des silicates dicalciques (C_2S) et dégage plus de chaleur. La portlandite formée provient de la précipitation de l'excès de calcium dans la solution lors de la formation des C-S-H.

L'hydratation des aluminates tricalciques (C_3A) est très rapide et exothermique. En absence des sulfates, les C_3A s'hydratent pour former des hexahydrates. L'ajout de sulfates de calcium (gypse) vise alors à réguler la prise du ciment. En présence de sulfates, il se forme d'abord de l'ettringite. Lorsqu'il y a épuisement du gypse, l'ettringite se dissout pour former des monosulfoaluminates hydratés. L'hydratation des aluminoferrites tétracalciques (C_4AF) est similaire à celle des aluminates tricalciques (C_3A), mais avec une cinétique plus lente et les produits d'hydratation contiennent du fer (Fe_2O_3).

Le bilan réactionnel et la stoechiométrie des réactions d'hydratation du ciment ne sont pas faciles à établir. Les équations suivantes synthétisent, de façon globale, les réactions d'hydratation du clinker.

Dans ces équations, on suppose que le fer joue un rôle similaire à l'aluminium dans toutes les phases aluminates. Le choix entre la formation d'Aft ($C_6(A, F)\bar{S}_3H_{32}$) ou d'hexahydrates se fait en fonction de la quantité disponible en soufre (Adenot, 1992).



Dans ces équations, Q représente la chaleur dégagée par l'hydratation de chaque phase anhydre du clinker. La stœchiométrie des C-S-H (x et y) sera développée dans le paragraphe 3.3.

3.1.2. Evolution de l'hydratation

Plusieurs études ont été menées pour décrire les mécanismes censés régir la cinétique d'hydratation. La calorimétrie isotherme a mis en évidence l'existence de plusieurs phases de cinétiques différentes lors de l'hydratation du ciment Portland (Figure 6). Ainsi, la cinétique d'hydratation peut être décomposée en cinq phases :

- Phase de dissolution initiale (0) : cette phase dure quelques minutes et correspond au premier pic de chaleur produit par le passage en solution des anhydres dès leur contact avec l'eau. Les phases anhydres C_3S et le C_3A réagissent immédiatement avec l'eau, formant de l'ettringite et des C-S-H (métastables).
- Phase d'induction (1) : cette phase est caractérisée par un faible dégagement de chaleur. Aucune évolution de la pâte ne semble se produire. Les ions passent en solution (ions calcium, silicates, hydroxydes et sulfates). Le pH de la solution augmente, ralentissant la dissolution des anhydres. Afin d'expliquer cette phase dormante, plusieurs hypothèses ont été émises telles que l'hypothèse de la barrière métastable (formation rapide d'une couche mince continue et métastable de C-S-H) (Stein et Stevels, 1964 ; Jennings et Pratt, 1979) ou l'hypothèse de la dissolution lente (Garrault et Nonat, 2001 ; Damidot et al., 2007 ; Barret et Ménétrier, 1980) cités par (Bullard et al., 2010).
- Phase d'accélération (2) : Cette période débute lorsque la solution est sur-saturée en ions. Cette sursaturation provoque la précipitation des hydrates (ettringite, portlandite, C-S-H). Ces réactions chimiques dégagent beaucoup de chaleur. Les hydrates formés commencent à s'enchevêtrer et créent donc un solide de microstructure complexe.

- Phase de décélération (3) : correspond à une diminution progressive du flux thermique traduisant un ralentissement de l'hydratation. Lors de cette période, les grains anhydres se recouvrent d'une couche d'hydrates de plus en plus épaisse. Le pic observé sur la courbe correspond à la transformation de l'ettringite en mono-sulfo-aluminate suite à l'épuisement du gypse.
- Phase de ralentissement (4) : La couche d'hydrates entourant les grains anhydres devient de plus en plus épaisse. La diffusion de l'eau vers les grains anhydres est fortement ralentie. À ce stade, l'hydratation est donc contrôlée par la diffusion de l'eau à travers cette couche d'hydrates.

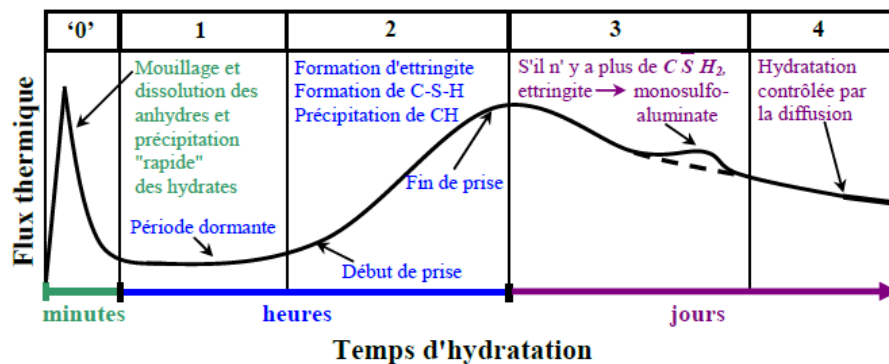


Figure 6: Représentation de l'évolution du flux thermique lors de l'hydratation du ciment Portland (Bourissai, 2010) (schéma adapté de (Nelson et al., 1990) cité dans (Bourissai, 2010))

3.2. RÉACTIONS DES ADDITIONS

Pour les ciments composés, une partie du clinker (ciment Portland) est remplacée par des additions minérales plus ou moins réactives. On distingue trois types d'additions :

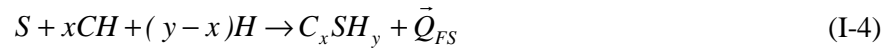
- les additions inertes dépourvues de pouvoir réactionnel, mais qui peuvent toutefois influencer sur la cinétique d'hydratation en jouant le rôle de germes de nucléation,
- les additions pouzzolaniques qui conduisent à des propriétés hydrauliques en présence de la portlandite (fumées de silice et cendres volantes...),
- les additions hydrauliques latentes (laitiers granulés de haut fourneau) qui possèdent à la fois un pouvoir hydraulique latent, et une activité pouzzolanique.

3.2.1. Additions pouzzolaniques

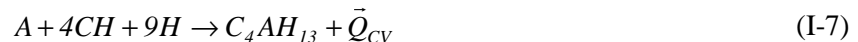
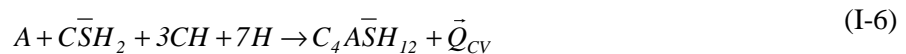
L'activité pouzzolanique correspond " à l'attaque alcaline superficielle, par une solution saturée en chaux, des minéraux silico-alumineux acides, suivie d'une combinaison des ions résultants de cette attaque avec la chaux présente dans la solution " (Dron, 1978) cité par (Waller, 1999).

La fumée de silice est composée essentiellement de silice très réactive (SiO_2). Pour un faible taux de substitution, du fait de sa forte réactivité, la quantité de chaleur dégagée est plus importante que celle d'un ciment portland. Toutefois, cette forte réactivité pouzzolanique n'est possible que si la fumée de silice est bien dispersée dans le liant. En effet, sous forme d'agglomérat, la cinétique de la réaction est beaucoup plus lente et une fraction importante ne réagit pas (Codina, 2007).

La fumée de silice réagit avec la portlandite issue de l'hydratation du clinker pour former essentiellement des C-S-H (Papadakis, 1999a):



Les cendres volantes sont composées majoritairement de silice et d'alumine, mais elles peuvent contenir une quantité non négligeable de calcium selon leur origine. Selon (Papadakis, 1999b), la silice réactive contenue dans les cendres (ayant une faible teneur en calcium) réagit avec la portlandite pour former des C-S-H de faible rapport C/S. Par ailleurs, l'alumine réagit avec la portlandite pour former des aluminates de calcium hydratés. (Papadakis, 2000) précise aussi que les réactions des cendres volantes (ayant une teneur élevée en calcium) avec le ciment Portland sont plus complexes à décrire, que dans le cas de la fumée de silice ou des cendres ayant une teneur faible en calcium, du fait de la simultanéité des réactions pouzzolaniques et des réactions du ciment Portland. Le bilan des réactions des cendres volantes peut s'écrire suivant les équations suivantes (Papadakis, 1999b, 2000) :



D'autres auteurs proposent des équations de réactions différentes.

3.2.2. Laitier

Les constituants principaux du laitier sont les oxydes de calcium (CaO), de silicium (SiO_2), d'aluminium (Al_2O_3) et de magnésium (MgO). La particularité du laitier est qu'il possède un pouvoir hydraulique latent. Contrairement au ciment Portland qui peut s'hydrater dans l'eau, le laitier a besoin d'un milieu alcalin pour activer ses réactions d'hydratation. En présence du clinker, le laitier est activé

par les alcalins libérée lors de la dissolution du ciment, et plus tard par la portlandite formée par l'hydratation du clinker.

Les principaux produits d'hydratation du laitier pur sont des C-S-H, de l'hydrotalcite, et des aluminates de calcium (ettringite, hydrogrenat et AFm) (Chen et Brouwers, 2007).

Selon (Chen et Brouwers, 2007), les produits d'hydratation du liant contenant du clinker et du laitier comprennent des C-S-H, de la portlandite CH, de l'hydrotalcite M_5AH_{13} , de l'ettringite, et des aluminates tétracalciques hydratés (C_4AH_{13}). La quantité de portlandite contenue dans les pâtes de ciment à base de laitier diminue en fonction de la proportion de laitier dans le liant (Escalante et al., 2001; Wang et Lee, 2010). Pour des proportions très élevés, la portlandite est totalement consommée par l'hydratation du laitier.

3.3. CARACTERISTIQUES DES HYDRATES FORMES

3.3.1. Les silicates de calcium hydratés

a) Stœchiométrie

Les silicates de calcium hydratés (C-S-H) sont les constituants principaux de la pâte de ciment hydratée, et sont à l'origine d'une grande partie de ses propriétés. Ce sont des composés mal cristallisés, dont la composition est difficilement analysable. Leur stœchiométrie est donc loin d'être parfaitement définie. (ADENOT, 1992) indique que la structure et les caractéristiques thermodynamiques des C-S-H dépendent de leurs conditions de formation.

Généralement, les C-S-H peuvent se mettre sous une forme générale C_xSH_y où x est égal au rapport molaire C/S (CaO/SiO_2) et y au rapport molaire H/S (H_2O/SiO_2).

Pour une pâte de ciment Portland hydratée, le rapport C/S a une valeur moyenne comprise généralement entre 1.5 et 2 (Adenot, 1992). (Richardson, 2000) indique que le rapport molaire C/S varie de 1.2 à 2.3 avec une moyenne à 1.75 (Figure 7).

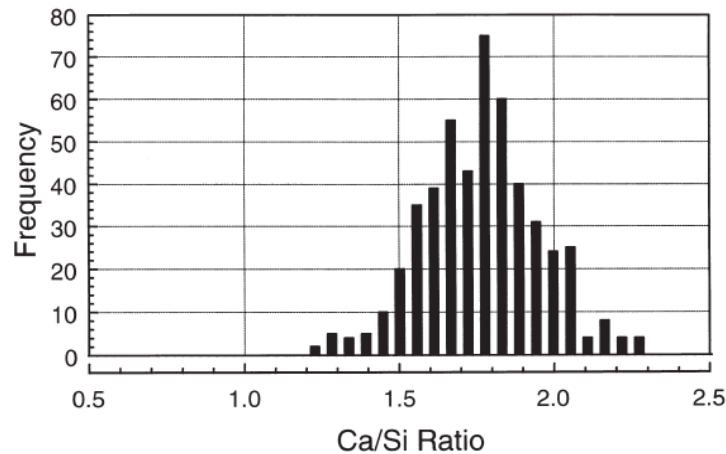


Figure 7: Fréquence du rapport molaire C/S d'une pâte de ciment Portland âgée entre 1 jour et 3 ans et demi (Richardson, 1999)

La teneur en eau des C-S-H est difficile à déterminer, en raison de la difficulté à distinguer l'eau liée et l'eau adsorbée d'une part, et de la dépendance à l'humidité relative d'autre part. Pour un matériau non saturé, (Fuji et Kondo, 1981) cités par (Adenot, 1992) proposent une teneur en eau des C-S-H en fonction du rapport C/S :

$$\frac{H}{S} = \frac{C}{S} + 0,8 \quad (\text{I-8})$$

Par ailleurs, les C-S-H peuvent incorporer une partie des aluminates disponibles. En effet, il a été démontré que dans le ciment Portland hydraté, l'aluminium n'est pas uniquement présent dans les phases aluminates (ettringite, AFm). Les ions aluminates peuvent s'insérer en environnement tétraédrique, pentaédrique et octaédrique dans les C-S-H. L'hydrate obtenu est couramment appelé C-A-S-H (Richardson et Groves, 1993; Pardal et al., 2009 ; Haas, 2012).

Les C-S-H formés par réaction pouzzolanique ont un rapport C/S plus faible que ceux issus de l'hydratation du ciment Portland (Justnes, 1992 ; Bentz et al., 2000). (Papadakis, 1999b, 2000) propose de prendre une valeur de 1.5 pour le rapport C/S des C-S-H formés par réaction pouzzolanique de la fumée de silice et des cendres volantes en présence du clinker. D'autres auteurs proposent des valeurs de rapport C/S plus faibles. Ainsi, (Justnes, 1992 ; Waller, 1999, Bentz et al., 2000) utilisent, pour les C-S-H formés par les réactions pouzzolaniques, un rapport C/S compris entre 1.1 et 1.2. Pour la demande en eau de ces C-S-H, on trouve également des valeurs variables allant de 0,5 (Justnes, 1992; Lu et al, 1993) jusqu'à 2,75 (Bentz et Remond, 1997).

Les C-S-H formés par hydratation du laitier en présence du clinker ont un rapport C/S plus faible que ceux issus de l'hydratation du clinker, mais plus élevé que ceux issus de l'hydratation du laitier pur (C/S de l'ordre de 1.1), ce qui indique une source additionnelle de calcium qui provient de la consommation de la portlandite. (Richardson et Groves, 1992) (Taylor et al., 2010) ont montré que les

rapports C/S et A/S des C-A-S-H sont influencés par la proportion du laitier dans le liant. Le rapport C/S diminue lorsque la proportion de laitier dans le liant augmente, alors que le rapport A/S augmente. Des mesures de rapports C/S et A/S moyen des C-S-H formés par l'hydratation du liant composé au laitier réalisées par (Taylor et al., 2010) sur des pâtes de conservées à 20°C jusqu'à une échéance de 20 ans sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2: Rapport moyen C/S et A/S des pâtes de ciment composées au laitier âgées de 20 ans (Taylor et al., 2010)

% laitier	C/S	A/S
0	1.81	0.09
10	1.60	0.12
25	1.55	0.13
50	1.32	0.20
75	1.31	0.23
90	1.18	0.20
100	1.08	0.23

(Kolani et al., 2012) proposent que le rapport C/S des C-A-S-H formés par le laitier en présence de clinker soit calculé par interpolation linéaire entre le rapport molaire des C-A-S-H formés par le laitier pur (indiqué L_p) et celui des C-S-H formés par le clinker pur (indice C) et cela proportionnellement aux coefficients de distribution comme suit :

$$\frac{C}{S_L}(t) = k_L(t) \frac{C}{S_{L_p}} + k_C(t) \frac{C}{S_C} \quad (\text{I-9})$$

Statistiquement, ces coefficients de distribution représentent la probabilité que le calcium ayant servi à la fabrication des hydrates du laitier provienne de la portlandite formée par le clinker ou le calcium contenu dans le laitier. Ces coefficients de distribution sont définis à chaque instant par les équations suivantes :

$$k_C(t) = \frac{CH(t)}{CH(t) + C_L(t)} \text{ et } k_L(t) = \frac{C_L(t)}{CH(t) + C_L(t)} \quad (\text{I-10})$$

Ce modèle stœchiométrique a été comparé aux mesures expérimentales de (Richardson et Groves, 1992). Les résultats sont présentés dans la Figure 8. $CH(t)$ et $CL(t)$ sont respectivement la quantité de portlandite formée par l'hydratation du clinker et la quantité de calcium dans le laitier anhydre.

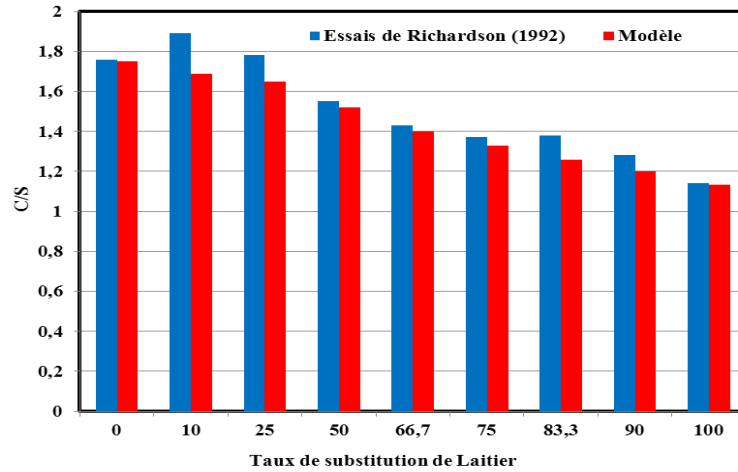
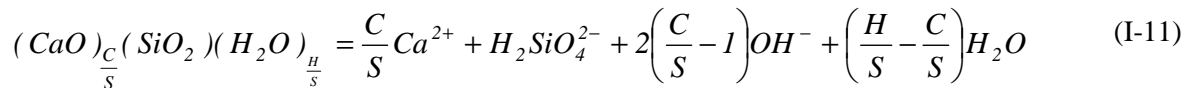


Figure 8: Prédiction du rapport molaire C/S des C-S-H formés par l'hydratation des ciments au laitier (Kolani et al., 2012)

b) Solubilité des C-S-H

L'équilibre de solubilité des C-S-H, c'est-à-dire l'équilibre qui s'installe entre le solide formé et les ions en solution, peut être représenté par l'équation suivante :



Le produit de solubilité associé à cette réaction peut s'écrire sous la forme suivante :

$$K_s(C-S-H) = (Ca^{2+})_{\frac{C}{S}} \cdot (H_2SiO_4^{2-}) \cdot (OH^-)^{2\left(\frac{C}{S}-1\right)} \quad (I-12)$$

Les C-S-H se caractérisent donc par un produit de solubilité qui dépend de leur rapport C/S. Leur solubilité est souvent représentée par l'évolution du rapport C/S (solide) en fonction de la concentration en calcium dans la solution, ou bien de l'évolution de la concentration en silicium en fonction de la concentration en calcium.

Le tracé de l'évolution du rapport C/S en fonction de la concentration en calcium dans la solution, à température ambiante, fait apparaître plusieurs zones (Figure 9) (Adenot, 1992) :

- Zone 1 : le rapport C/S augmente rapidement de 0 à 1 pour une concentration de calcium en solution d'environ 2 mmol/l environ. Ce changement brutal dans le solide caractérise un point invariant où coexistent deux phases solides ne contenant que du calcium et du silicium, par exemple un gel de silice et des C-S-H de faible rapport C/S (Adenot, 1992).

- Zone 2 : le rapport C/S augmente lentement de 1 à 1.7, pour des concentrations allant de 2 à 20-22mmol/l, pratiquement proportionnellement à la concentration de calcium en solution. Le système est alors univariant (domaine des C-S-H)
- Zone 3 : cette zone est caractérisée par une augmentation brutale du rapport C/S pour une concentration de calcium en solution quasiment fixe (22 mmol/l). Le système est alors invariant, et se compose de C-S-H et de la portlandite.

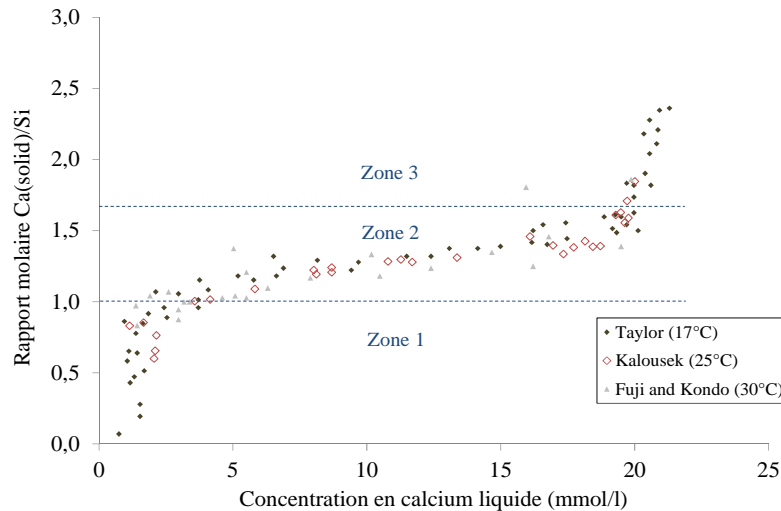


Figure 9: Evolution du rapport C/S dans le système $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ en fonction de la concentration en calcium dans la solution, données extraites des références (Berner, 1992 ; Taylor, 1997 ; Fuji et Kondo, 1981, 1983 ; Chen et al., 2004)

La solubilité des C-S-H peut être représentée par l'évolution de la concentration en silicium en fonction de la concentration en calcium en solution. Pour des concentrations en calcium élevées, la concentration en silicium est très faible. Mais dès que la concentration en calcium est inférieure à environ 2 mmol/l, on constate une augmentation rapide de la concentration en silicium en solution (Figure 10) (Taylor, 1997 ; Fuji et Kondo, 1981, 1983 ; Chen et al., 2004). Cette augmentation correspond à un rapport C/S de l'ordre de 0.9.

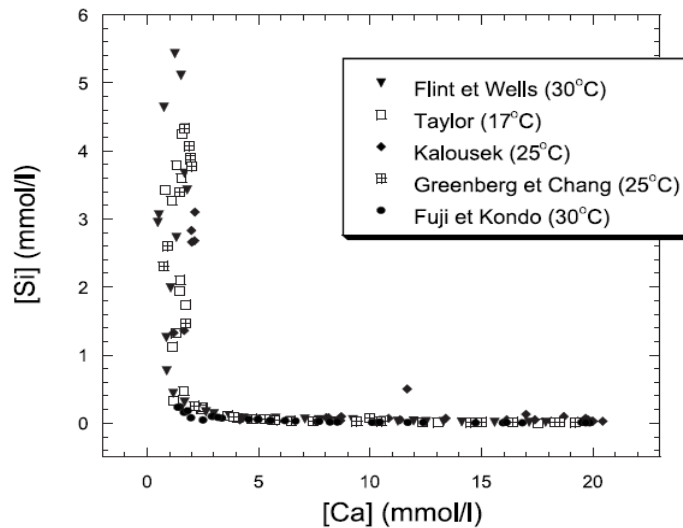


Figure 10: Evolution de la concentration en silicium en fonction de la concentration en calcium des solutions d'équilibre des C-S-H (extrait de (Henocq, 2005))

Par ailleurs, le domaine de stabilité des C-S-H est situé pour des pH basique supérieur à 11 (à température ambiante). Pour un rapport C/S passant de 1.7 à 0.9, le pH diminue progressivement de 12.4 à 11 (Figure 11).

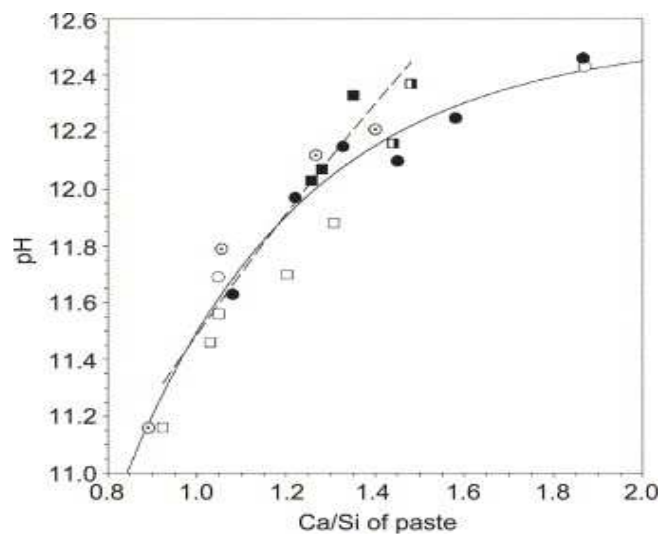


Figure 11: Evolution du pH en fonction du rapport C/S (Chen et al., 2004)

c) Modélisation de la solubilité des C-S-H

Les C-S-H, à la différence des autres composants de la pâte de ciment dont la dissolution est congruente, ont une constante de solubilité qui dépend de leur rapport C/S (paragraphe précédent). De ce fait, la modélisation de leur solubilité pose quelques difficultés. Deux types d'approches pour la modélisation des équilibres chimiques des C-S-H peuvent être distingués dans la littérature selon (Adenot, 1992).

La première approche consiste à calculer des constantes d'équilibres ou des enthalpies libres de formation des C-S-H en associant à une composition de la solution aqueuse une formule de C-S-H caractérisée par son rapport C/S (Fuji et Kondo, 1981 ; Glasser et al., 1987 ; Adenot, 1992). Des lois empiriques reliant la constante d'équilibre au rapport C/S ont donc été proposées. (Glasser et al., 1987) propose la formule suivante :

$$pK = -\log K_{CSH} = 14.75 \left(\frac{C}{S} \right) + 0.083 \quad (I-13)$$

La seconde approche considère que le gel de C-S-H comme une solution solide contenant de la portlandite $Ca(OH)_2$. (Berner, 1988) cité par (Adenot, 1992) modélise l'équilibre chimique d'un gel de C-S-H :

- par une solution solide de SiO_2 et CaH_2SiO_4 pour un rapport C/S de 0 à 1,
- par une solution solide de CaH_2SiO_4 et $Ca(OH)_2$ pour un rapport C/S de 1 à 2,5.

(Adenot, 1992) souligne que la seconde approche semble plus satisfaisante, mais la formule utilisée par (Berner, 1988), pour modéliser la solution solide, résulte d'une mauvaise intégration de l'équation de GIBBS-DUHEM. De plus, (Adenot, 1992) précise que (Berner, 1988) explique la variation du rapport C/S dans le solide de 1 à 2.5 par un changement de la composition de la solution solide, alors que le système est invariant dès que le rapport C/S est supérieur à 1.7.

(Nonat et al., 2001 ; Nonat, 2004) proposent un modèle thermodynamique qui prend en compte l'évolution chimique et structurale des C-S-H, pour des rapports C/S allant de 0.66 à 2, en fonction de la chimie de la solution. Le modèle repose sur l'existence de trois types de C-S-H notés C-S-H_α, C-S-H_β et C-S-H_γ ayant des structures qui dérivent de celle de la tobermorite.

3.3.2. Les autres hydrates

La portlandite (CH) fait partie des produits d'hydratation du ciment. Elle cristallise sous forme de plaquettes hexagonales. Sa dissolution dans l'eau est exothermique, et par conséquent, elle possède une solubilité rétrograde en température (Taylor, 1997). L'équilibre de solubilité dans l'eau peut s'écrire de la façon suivante :

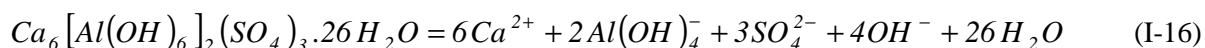


Le produit de solubilité correspondant peut s'écrire :

$$K_s(CH) = (Ca^{2+})(OH^-)^2 \quad (I-15)$$

Ce produit de solubilité est d'environ -5.2 à 25°C (Seidell, 1919 cité par Duchesne et Reardon, 1995 ; Hummel et al, 2002 cité par Lothenbach et al, 2008), ce qui correspond à une concentration de 22 mmol/l et un pH de 12.6 environ. La portlandite est donc la phase la plus soluble de la pâte de ciment. De ce fait, elle tamponne le pH à 12.6.

Les autres phases hydratées de la pâte de ciment correspondent aux aluminates de calcium hydratés tels que le monosulfoaluminate de calcium hydraté qui fait partie du groupe des AFm, ou le trisulfoaluminate de calcium hydraté (ettringite) noté AFt. L'équilibre de solubilité de ce dernier peut s'écrire sous la forme (Warren et Reardon, 1994 ; Perkins et Palmer, 1999):



Le produit de solubilité de l'ettringite (AFt) prend donc l'expression suivante :

$$K_s (AFt) = (Ca^{2+})^6 \cdot (Al(OH)_4^-)^2 (SO_4^{2-})^3 (OH^-)^4 (H_2O)^{26} \quad (I-17)$$

Plusieurs études ont été réalisées pour déterminer la solubilité de l'ettringite dans l'eau (Damidot et Glasser, 1993 ; Warren et Reardon, 1994 ; Perkins et Palmer, 1999). Les valeurs du produit de solubilité $K_s(AFt)$ sont éloignées les unes des autres. Les $\log K_s(AFt)$ peuvent varier de -35 à -45 selon plusieurs sources citées dans (Perkins et Palmer, 1999 ; Planel, 2002). La concentration en calcium correspondant à ce produit de solubilité varie elle aussi de 0.62 à 5 mmol/l. Par ailleurs, l'ettringite devient plus soluble en température (Damidot et Glasser, 1992).

(Barbarulo, 2002) souligne que le monosulfoaluminate de calcium est plus complexe à étudier, en particulier du fait de la difficulté à le synthétiser en phase pure.

Dans cette partie, nous avons réalisé une étude théorique sur l'hydratation des liants composés. Dans la suite, nous nous intéressons à l'évolution chimique des liants bas-pH au cours de l'hydratation. Ces derniers, de part leur plus fort taux de substitution, constituent des liants composés assez spécifiques caractérisés notamment par une forte teneur en silice.

4. HYDRATATION DES LIANTS BAS-PH

4.1. EVOLUTIONS CHIMIQUES AU COURS DE L'HYDRATATION

4.1.1. Minéralogie du solide

Concernant les liants bas-pH, différentes techniques expérimentales ont été utilisées pour étudier leur évolution chimique au cours de l'hydratation. La minéralogie du solide a été caractérisée et analysée par diffraction des rayons X, des analyses thermogravimétriques, des observations au microscope

électronique à balayage et à transmission, par micro-sonde EDS et RMN du solide (Codina, 2007; Garcia Calvo et al., 2007, 2010; Bach, 2010).

Ces études montrent que les liants bas-pH hydratés contiennent essentiellement des silicates de calcium hydratés fortement enrichis en silice et incorporant de faibles quantités d'aluminium (C-A-S-H). De la portlandite est détectée dans certains liants à l'échéance de 1 an du fait d'un problème de dispersion de la fumée de silice (Figure 12) (Codina, 2007 ; Garcia Calvo et al., 2010). Dans les expériences menées par (Bach, 2010), le problème de la dispersion de la fumée de silice a été évité en modifiant son type et en cobroyant les constituants des liants (à noter que le cisaillement induit par les granulats dans le béton lors du malaxage améliore aussi la dispersion de la fumée de silice). Un processus similaire a été retenu par (Leun Pah Hang et al., 2013). On note aussi la présence des aluminates de calcium hydratés type AFm et AFt, ainsi que d'une phase type hydrotalcite dans les liants contenant du laitier. Par ailleurs, vu que les réactions d'hydratation sont incomplètes aux échéances des études, des phases anhydres résiduelles sont toujours détectées.

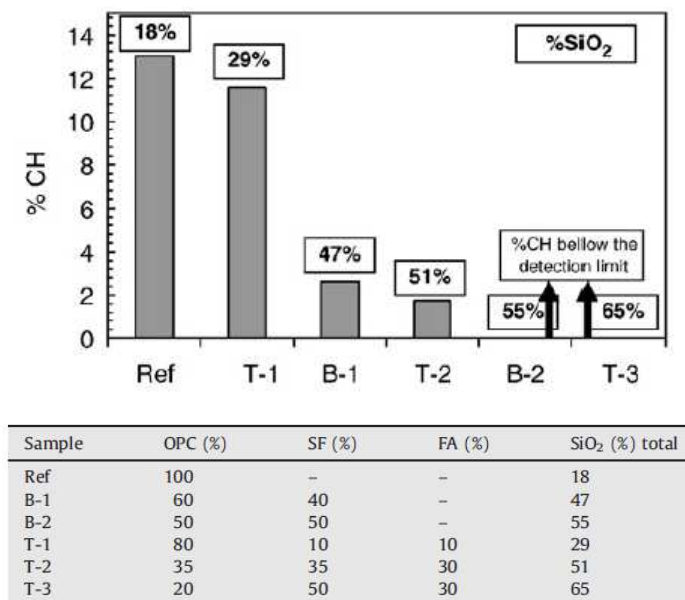


Figure 12: Teneur en portlandite dans des pâtes de ciment hydratées âgées de 3 mois (Garcia Calvo et al., 2010)

Pour analyser la minéralogie des liants bas-pH, nous nous focalisons, dans le cadre des études menées par l'ANDRA, sur les liants **B⁴⁰** (60% CEMI, 40% FS), **T^L** (20% CEMI, 32,5% FS, 47,5% Laitier) et **T^{CV}** (37,5% CEMI, 32,5 % FS, 30% CV) utilisés par (Codina, 2007) et (Bach, 2010). La composition minéralogique des pâtes hydratées de ces liant (âgées de 6 mois) a été estimée par analyse EDS sur des sections polies. Les résultats sont présentés sur des graphiques bivariés (Figure 13), ainsi que sur des graphiques univariés (Figure 14) afin de mieux visualiser la dispersion de la stoechiométrie du solide (Bach, 2010). La Figure 13 présente la localisation des résultats de micro-analyse dans le plan défini

par les rapports molaires A/C et S/C. La droite passant par (0;0) et (2;0,5) représente la limite observée par (Richardson et Groves, 1993) correspondant au maximum d'aluminium incorporable dans les C-S-H. La localisation des rapports molaires mesurés sont caractéristiques de C-S-H incorporant de l'aluminium, et en mélange sub-micronique avec d'autres phases.

Pour la pâte B⁴⁰, le rapport A/S est peu dispersé et se situe à $0,04 \pm 0,01$. L'application de la limite de Richardson montre que la majorité de l'aluminium est incorporée dans les C-S-H, ceci a été confirmé par les analyses DRX (aucune phase aluminatée détectée) et les cartographies MEB (Bach, 2010). Par contre, le rapport C/S est plus dispersé (Bach et al., 2012). Cette dispersion est due à un mélange submicronique de C-A-S-H et de silice résiduelle. Le rapport molaire C/S moyen de la pâte se situe à $0,85 \pm 0,05$ (Figure 14).

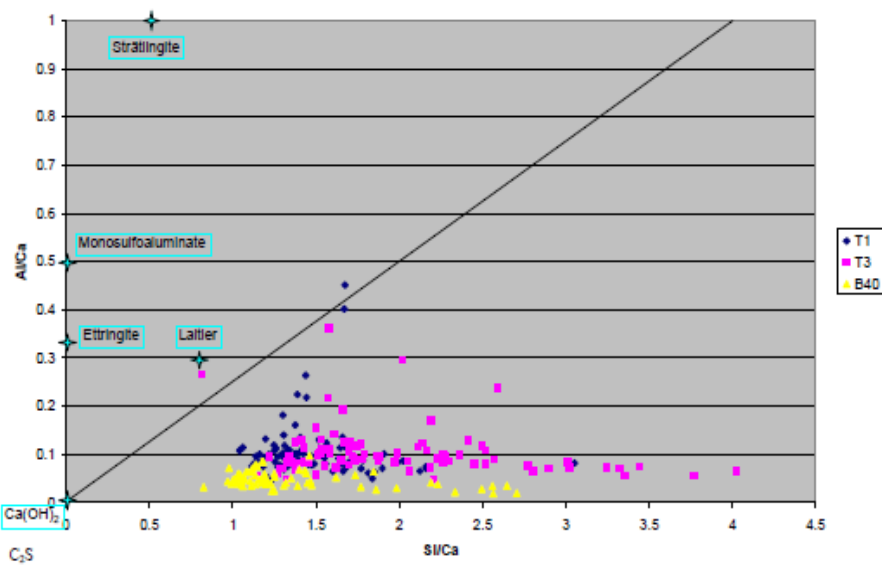


Figure 13: Localisation des résultats de micro-analyse EDS dans le plan défini par les rapports molaires A/C et S/C (Bach, 2010) ($T^I = T^{CV}$, $T^S = T^L$)

Les résultats obtenus sur les pâtes T^L et T^{CV} présentent une grande dispersion par rapport à ceux obtenus pour le liant binaire. La localisation des résultats de micro-analyse montre un mélange entre C-A-S-H et d'autres phases résiduelles (fumée de silice, cendres volantes ou laitier), et ne met pas en évidence la présence de phases d'aluminates. L'aluminium semble être incorporé dans les C-S-H. Par ailleurs, le rapport molaire S/C moyen de ces pâtes se situe à environ 1.4 (soit C/S=0.7).

Des analyses complémentaires par microscopie électronique à transmission réalisées par (Bach, 2010) sur la pâte T^{CV} ont confirmé les résultats MEB/EDS, et l'hypothèse d'un mélange de phases.

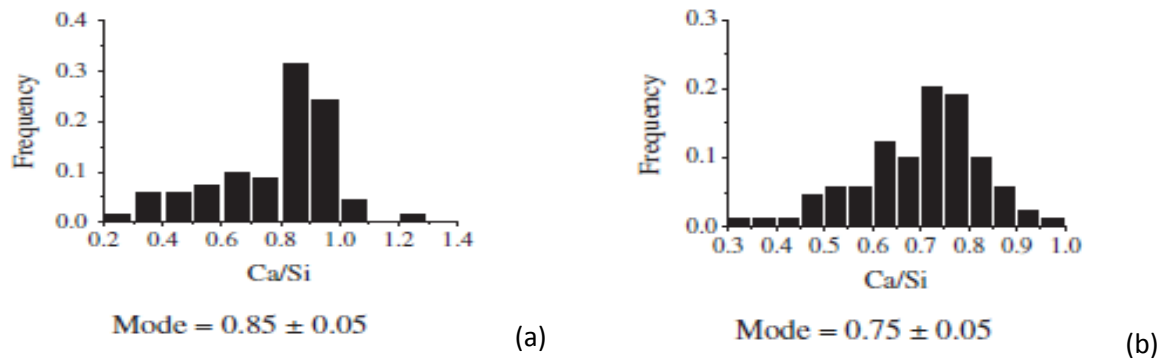


Figure 14: Densité de probabilité des rapports molaire C/S des pâtes B^{40} (a), et T^{CV} (b) après 6 mois de cure endogène à 20°C (Bach et al., 2012)

Par ailleurs, (Bach et al., 2012) ont étudié l'influence de la température sur l'hydratation des liants bas pH. L'accroissement de la température de 20 à 80°C accélère l'hydratation des liants. L'ettringite présente dans les pâtes conservées à 20°C est déstabilisée dans les échantillons conservés à 50°C et 80°C. Les sulfates relâchés sont pour partie adsorbés sur les C-A-S-H et dissous dans la solution interstitielle. De plus, la présence de traces de sulfate de calcium est détectée à l'échéance d'un an dans certains échantillons (gypse et anhydrite pour la pâte B^{40} conservée à 80°C, gypse pour les pâtes T^{CV} à 80°C et B^{40} à 50°C). Dans les pâtes de ciment bas-pH contenant initialement du laitier, l'hydrotalcite est déstabilisée à haute température (80°C).

La Figure 15 présente la distribution du rapport C/S des pâtes B^{40} et T^{CV} conservées pendant 6 mois à 20°C, 50°C et 80°C. L'augmentation de la température de 20 à 80°C provoque, pour ces pâtes (Tableau 3), une légère diminution du rapport C/S et plus marquée pour le rapport A/S. La dispersion des résultats est réduite lorsque la température augmente, ce qui indique une plus grande homogénéité des hydrates, et donc un avancement plus grand de l'hydratation. Une étude structurale par RMN-MAS de ^{27}Al et ^{29}Si sur les pâtes B^{40} et T^{CV} âgées de 6 mois a montré que, à 20°C, les C-A-S-H possèdent des chaînes de silicates beaucoup plus longues que celles des C-S-H d'une pâte de CEM I (Bach, 2010), ce qui est en accord avec la diminution de son rapport C/S. L'augmentation de la température de 20 à 80°C allonge encore ces chaînes et provoque leur réticulation (diminution du rapport C/S).

Tableau 3: Rapports molaires C/S et A/S mesurées de la pâte B⁴⁰ et T^{cv} (Bach, 2010)

Température de cure (°C)	Liant B40	Liant T1 ^{cv}
20	Ca/Si = 0.85 ± 0.05 Al/Si = 0.04 ± 0.01	Ca/Si = 0.75 ± 0.05 Al/Si = 0.07 ± 0.01
50	Ca/Si = 0.85 ± 0.05 Al/Si = 0.035 ± 0.005	Ca/Si = 0.725 ± 0.025 Al/Si = 0.05 ± 0.01
80	Ca/Si = 0.81 ± 0.01 Al/Si = 0.030 ± 0.005	Ca/Si = 0.675 ± 0.025 Al/Si = 0.035 ± 0.005

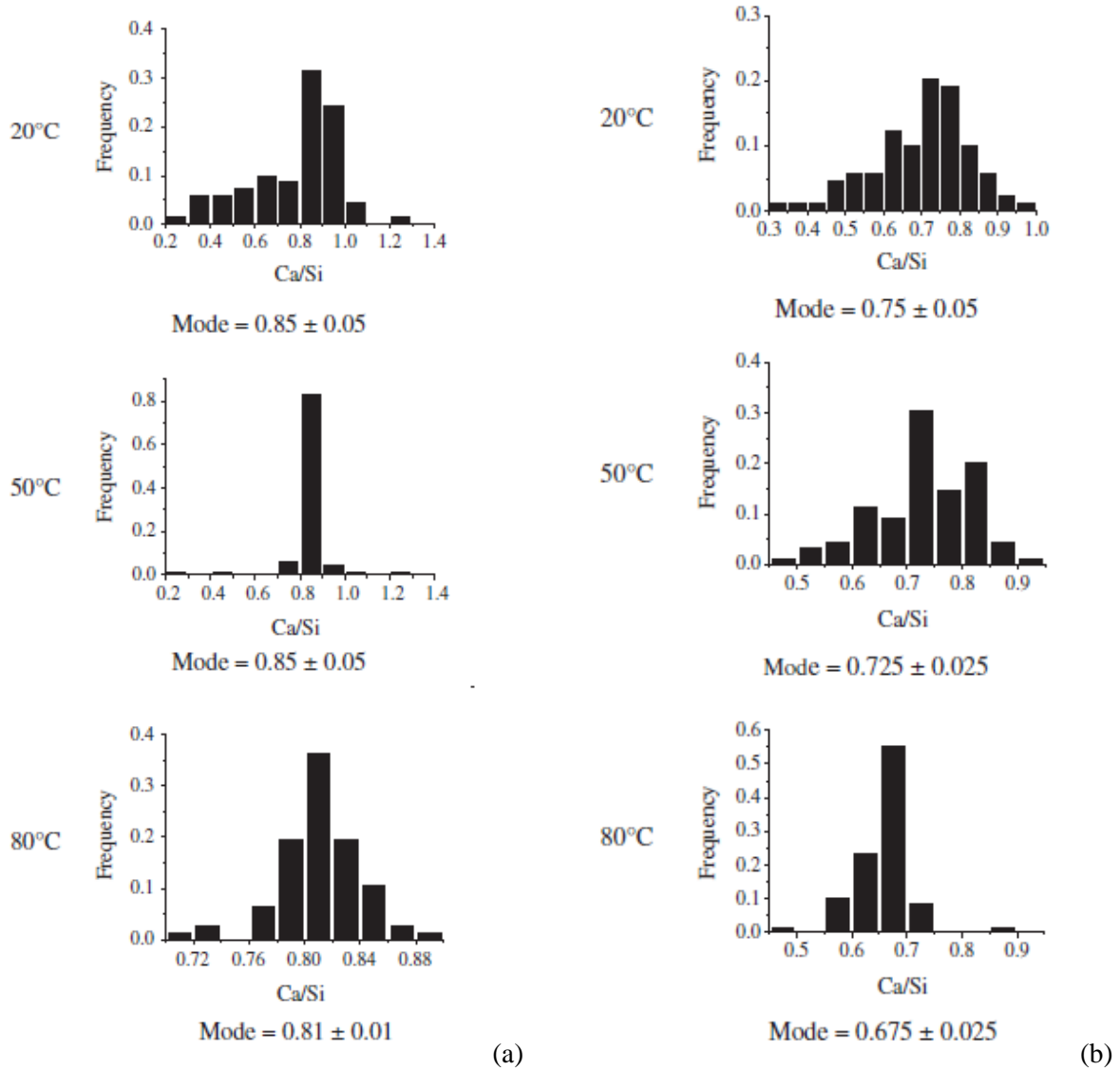


Figure 15: Influence de la température sur la distribution des rapports molaires C/S de la pâte B⁴⁰ (a) et T^{cv} (b) après 6 mois de cure à 50°C et 80°C (Bach et al., 2012)

4.1.2. Etude de la solution interstitielle

La composition de la solution interstitielle (pH, concentrations) a été caractérisée sur des suspensions cimentaires ou par extraction de la solution. La méthode de la suspension présente l'avantage d'une grande simplicité de mise en œuvre par rapport à la technique de l'extraction de solution interstitielle sous forte pression. Il a été montré que, dans le cas des liants bas pH hydratés, le pH et les concentrations en calcium et silicium sont gouvernés par l'équilibre de dissolution des C-S-H (Codina, 2007). La dilution réalisée lors de la préparation de la suspension reste insuffisante pour désaturer la solution par rapport à cette phase et le pH mesuré est représentatif de celui de la solution interstitielle. En revanche, dans le cas d'une pâte de ciment Portland, les alcalins présents en concentration élevée dans la solution interstitielle participent au contrôle du pH, et la dilution induite par la préparation de la suspension conduit à une baisse du pH mesuré. Le Tableau 4 présente les résultats obtenus pour trois pâtes de ciment bas pH et une pâte de référence à base de CEM I (Bach, 2010). Le pH des suspensions de pâtes de ciment bas pH est réduit de 1 à 2 unités par rapport au témoin préparé à partir de CEM I, mais ne varie quasiment pas au cours du temps. Cette diminution du pH est due à la diminution de la concentration en calcium et en alcalin et à l'augmentation de la concentration en silice et en soufre. L'augmentation de la concentration en silice au cours du temps est cohérente avec le diagramme de solubilité des C-S-H.

Tableau 4: Composition (concentrations en mmol/l) et pH des suspensions cimentaires (rapport L/S = 9 ml/g, 24 h d'agitation) préparées à partir de pâtes de ciment (E/C = 0.55) conservées pendant 3, 6 et 12 mois à 20°C (100% d'humidité relative) puis broyées à une à une granulométrie inférieure à 80µm (Bach, 2010)

Composition du liant	Durée de cure (mois)	Ca	Si	S	Na	K	Al	pH mesuré
CEM I	3	24.0	0.00	0.1	2.4	1.9	-	12.6
	6	25.7	0.00	0.1	2.2	1.7	-	12.6
B40	3	9.6	0.7	5.3	3.6	2.9	0.04	11.7
	6	4.1	1.1	2.7	1.5	0.8	0.01	11.5
	12	4.0	0.8	2.5	1.4	0.8	0.04	11.5
T1 ^{CV}	3	12.0	0.9	9.8	4.4	3.7	0.02	11.1
	6	3.2	2.1	3.2	1.8	1.1	0.01	11.0
	12	4.2	1.2	4.5	1.9	1.1	0.01	11.1
T3 ^L	3	8.3	0.5	18.4	3.9	3.3	0.04	11.6
	6	3.6	0.9	2.9	2.0	1.0	-	11.4
	12	4.1	0.6	3.4	1.8	0.8	0.03	11.6

Pour les liants bas-pH, l'accroissement de la température de cure de 20 à 80°C entraîne une réduction du pH des suspensions cimentaires de 1 à 2 unités (Tableau 5). Cette diminution du pH, selon (Bach, 2010), a une double origine : la variation des coefficients d'activité avec la température (le pK_e de

l'eau diminue de 14.17 à 20°C à 13.26 à 50°C, et 12.60 à 80°C), et l'appauvrissement en calcium des C-S-H. Le pH des solutions interstitielles n'évolue que très faiblement entre 6 et 12 mois.

L'augmentation de la température de cure des pâtes de ciment bas pH provoque également une forte augmentation de la concentration de sulfates en solution, du fait de la dissolution de l'ettringite.

Tableau 5: Composition (concentrations en mmol/l) et pH des suspensions cimentaires (rapport L/S = 9 ml/g, 24 h d'agitation) préparées à partir de pâtes de ciment (E/C = 0.55) conservées pendant 6 et 12 mois à 20, 50 et 80°C (100% d'humidité relative) puis broyées à une granulométrie inférieure à 80 µm (Bach, 2010)

Composition du liant	Durée de cure (mois)	T (°C)	Ca	Si	S	Na	K	Al	pH mesuré
CEM I	6	20	25.7	0.02	0.1	2.2	1.7	-	12.6
		50	18.3	0.04	0.3	2.5	1.9	0.05	11.7
		80	12.8	0.04	0.9	2.7	2.1	0.02	11.0
B40	6	20	4.1	1.1	2.7	1.5	0.8	0.01	11.5
		50	9.2	0.8	9.6	2.5	1.9	0.03	10.3
		80	9.1	1.5	9.9	2.7	2.4	0.02	9.3
	12	20	4.0	0.8	2.5	1.4	0.8	0.04	11.5
		50	8.0	0.8	9.1	2.4	1.9	-	10.2
		80	10.4	0.7	11.9	2.3	1.6	0.02	9.3
T ^{CV}	6	20	3.2	2.1	3.2	1.8	1.1	0.01	11.0
		50	6.0	2.0	6.6	2.2	1.4	0.01	10.1
		80	6.5	3.0	7.4	2.5	1.7	-	9.1
	12	20	4.2	1.2	4.5	1.9	1.1	0.01	11.1
		50	6.8	1.5	7.6	2.1	1.5	-	10.1
		80	7.1	2.2	8.5	2.5	1.7	-	9.1
T ^L	6	20	3.6	0.9	2.9	2.0	1.0	-	11.4
		50	4.5	1.3	5.4	2.0	1.0	0.01	10.3
		80	5.1	2.3	5.6	2.2	1.2	0.01	9.4
	12	20	4.1	0.6	3.4	1.8	0.8	0.03	11.6
		50	5.2	0.7	5.4	2.0	1.1	0.02	10.5
		80	5.3	1.9	6.1	2.3	1.1	-	9.3

4.2. EQUILIBRE CHIMIQUE A LONG-TERME DES PÂTES BAS-PH HYDRATÉES

L'hydratation des pâtes de ciment bas pH est très lente et reste incomplète aux échéances des études. Pour connaître l'état d'équilibre vers lequel pourrait tendre un liant bas pH hydraté, plusieurs approches ont été utilisées :

- La première approche consiste à réaliser un processus d'hydratation accélérée avec des suspensions cimentaires (L/S = 9 mL/g) maintenues sous agitation, en présence de billes de zircone ou d'alumine qui permettent d'éroder les hydrates formés à la surface des grains de ciment et de réexposer ainsi les phases anhydres à l'action de l'eau (Cau Dit Coumes et al., 2006).

- La deuxième approche consiste à analyser l'évolution des systèmes modèles (suspensions diluées de rapport L/S proche de 50 mL/g) simulant les compositions de liants bas pH à partir de mélanges adéquats de composés plus réactifs que les phases cimentaires.
- La troisième approche est théorique et repose sur un calcul thermodynamique de l'assemblage minéralogique le plus stable.

4.2.1. Hydratation accélérée

Dans les essais d'hydratation accélérée effectués par (Codina, 2007) selon la procédure développée par (Cau Dit Coumes et al., 2006), des suspensions cimentaires, préparées à partir de 3.46 g de liant, de 45 mL d'eau déminéralisée et de 15 billes d'alumine, ont été agitées pendant 1 an à température ambiante.

La minéralogie de la phase solide a été analysée par DRX au terme des essais d'hydratation accélérée. Des traces d'anhydres (C_3S , C_2S) sont toujours détectées, ce qui montre que l'hydratation n'est pas totale. Les phases identifiées avec certitude sont l'ettringite, les C-S-H et la calcite. Des traces d'hydrotalcite sont détectées dans les liants contenant du laitier. Par ailleurs, la portlandite, présente dans le liant binaire B^{40} (paragraphe 4.1.1), du fait de la mauvaise dispersion de la fumée de silice, est totalement consommée

(Bach, 2010) a adopté la même approche que (Codina, 2007) suivant la procédure de (Cau Dit Coumes et al., 2006), consistant à accélérer l'hydratation pour atteindre des taux d'hydratation élevés et décrire par une approche expérimentale simple l'évolution chimique à long-terme des liants bas-pH B^{40} et T^{CV} . Pour cela, des suspensions cimentaires préparées à partir de 5 g de liant, 45 mL d'eau ultrapure désaérée et de billes de zircone, ont été agitées pendant 3 mois à 20°C. Par ailleurs, deux autres essais à 50 et 80°C ont été réalisés où les suspensions ont été agitées pendant 2 mois. L'analyse des solides obtenus par diffraction des rayons X pour le liant B^{40} ne met pas en évidence la présence de C_3S ou C_2S qui ont totalement réagi. De plus, cet avancement plus important de l'hydratation a été confirmé par l'augmentation de la fraction d'eau liée par rapport à celle des pâtes âgées de 12 mois.

La Figure 16 présente la distribution des rapports C/S et A/S du liant T^{CV} ayant subi une hydratation accélérée à 20°C (Bach, 2010).

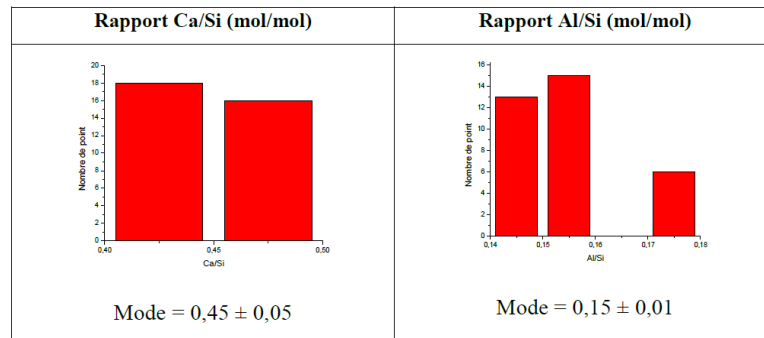


Figure 16: Distribution des rapports C/S et A/S du solide du liant T^{CV} après hydratation accélérée à 20°C (Bach, 2010)

4.2.2. Systèmes modèles

Concernant la deuxième approche relative aux systèmes modèles, les constituants majeurs (Ca, Al, Si, S, K) du liant T^{CV} ont été simulés à partir de réactifs (CaO (calcite décarbonatée 3 heures à 1000°C), silice réactive SiO_2 , aluminat monocalcique $CaAl_2O_4$, gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, NaOH et KOH) choisis pour leur grande réactivité dans l'eau et introduits dans des proportions reproduisant le système réel. L'objectif de l'étude des systèmes modèles est d'étudier l'état final de l'hydratation du liant, mais pas de reproduire le déroulement de l'hydratation. Des suspensions préparées à partir de 250 mL d'eau déminéralisée ont été soumises à une agitation continue pendant 2 mois à 20°C, 3 semaines à 50°C et 1 semaine à 80°C. Le pH des suspensions a été mesuré à l'issue de ces temps d'équilibrage, puis les phases liquide et solide ont été séparées par filtration pour analyse. Les solides sont majoritairement composés de trois phases : des C-A-S-H de stoechiométrie voisine de $[CaO, 1.32SiO_2, 0.1Al_2O_3, nH_2O]$ à 20°C, de la silice amorphe et de l'hydroxyde d'aluminium amorphe dont la présence a été confirmée par microscopie électronique à transmission. Des traces d'ettringite ont été observées dans certains essais à 20°C, mais jamais à 50°C ou 80°C. Les C-A-S-H possèdent à 20°C un rapport C/S de 0.75 et un rapport A/S de 0.15. Le pH des suspensions conservées à 20°C est de 10.4 ± 0.1 , ce qui correspond bien au pH du point invariant du système $CaO-SiO_2-H_2O$ pour lequel du gel de silice coexiste avec des C-S-H (Tableau 6). L'augmentation de la température de cure entraîne une réduction de pH de 0.9 à 1.2 unités.

Tableau 6: Influence de la température de cure sur la composition de la fraction liquide du système modèle (concentrations en mmol/l) (Bach, 2010)

Température	Ca	Si	Al	S	K	pH mesuré
20°C	2.5	2.3	<0.01	1.5	0.2	10.4
50°C	3.3	2.1	<0.01	2.7	0.4	9.6
80°C	4.0	2.5	<0.01	3.2	0.3	9.1

La Figure 17 présente l'influence de la température sur le pH des différents systèmes relatifs au liant T^{CV} . Le pH diminue lorsque la température augmente, ce qui indique un avancement plus grand de l'hydratation. Le pH d'équilibre des suspensions (hydratation accélérée) est en assez bon accord avec celui du système modèle aux trois températures d'étude (Bach, 2010).

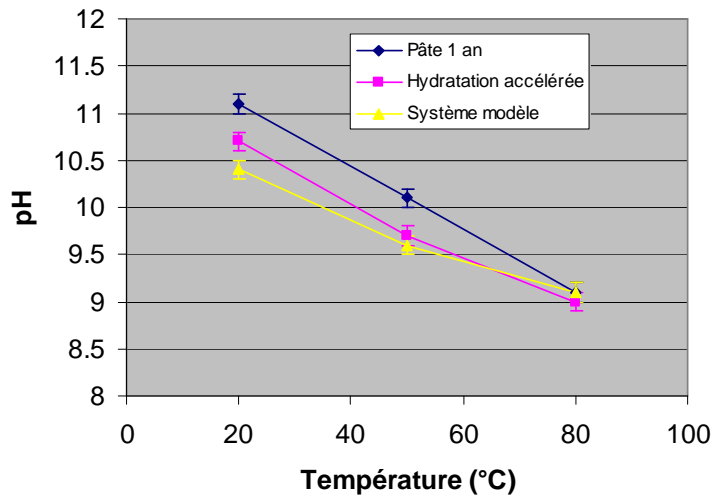


Figure 17: Influence de la température sur le pH d'équilibre des différents systèmes relatifs au liant T^{CV} (pâte âgée d'un an, système modèle, suspension cimentaire ayant subi une hydratation accélérée) (Bach, 2010)

Le Tableau 7 présente les rapports C/S et A/S mesurés sur les différents systèmes relatifs à la formulation du liant T^{CV} . Le rapport C/S mesurés sur les systèmes modèles est en bon accord avec celui mesuré par EDS sur la pâte du liant hydratée pendant 6 mois à 20°C. Par ailleurs, le rapport A/S des systèmes modèles est proche de celui mesuré par RMN sur la pâte âgée de 6 mois, mais nettement supérieur à celui mesuré par EDS. (Bach, 2010) explique cet écart par la formation de l'ettringite dans la pâte âgée de 6 mois qui consomme l'aluminium, d'une part, et d'autre part, par les cendres volantes résiduelles qui contiennent de l'aluminium n'ayant pas encore réagi. (Bach, 2010) précise que lorsque l'hydratation est plus avancée, ce qui correspond au cas des systèmes modèles, les cendres volantes réagissent et l'ettringite disparaît, ce qui fait que le rapport A/S des C-A-S-H augmente.

Tableau 7: Rapports molaires C/S et A/S des C-A-S-H mesurées sur les différents systèmes du liant T^{CV} 20°C (Bach, 2010)

	T (°C)	Rapport molaire C/S (mol/mol)	Rapport molaire A/S (mol/mol)
Pâte de ciment (6 mois de cure)	20	0.75	0.07(EDS)-0.12 (RMN)
Système modèle	20	0.75	0.15

4.2.3. Calculs thermodynamiques

Pour la dernière approche, les phases minérales thermodynamiquement stables ont été précisées à partir de la composition du système modèle à 20°C à l'aide du logiciel de spéciation PhreeqC (base de données incluant trois C-S-H de rapport 0.8, 1.1 et 1.8) (Parkhurst et Appelo, 2013). L'assemblage obtenu est composé de C-S-H de rapport Ca/Si 0.8, de silice amorphe et d'hydroxyde d'aluminium amorphe (Bach, 2010). La solution est sous-saturée par rapport à l'ettringite. Son observation en très faible quantité dans certaines des expériences conduites à 20°C pourrait résulter d'une certaine hétérogénéité des échantillons ou d'un état d'équilibre non atteint selon (Bach, 2010). La composition de la solution à l'équilibre est relativement cohérente avec la composition expérimentale (Tableau 8). La substitution d'une fraction des silicates par des aluminates dans les hydrosilicates de calcium n'a pas été prise en compte dans la modélisation. Les C-A-S-H étant moins solubles que les C-S-H, les concentrations expérimentales en calcium et silicium sont donc plus faibles que les concentrations simulées. De même, l'adsorption des sulfates et du potassium a été négligée dans le calcul, ce qui explique que leurs concentrations dans la solution simulée sont égales à leurs concentrations initiales (Bach, 2010).

Tableau 8: Compositions expérimentale et calculée de la solution du système modèle du liant T^{CV} à 20°C (Bach, 2010)

	Ca	Si	Al	S	K	pH
Composition expérimentale	2.5	2.3	<0.01	1.5	0.2	10.4
Composition calculée	4.0	4.1	0.04	3.0	1.0	10.1

Pour des liants binaires contenant du ciment Portland et de la fumée de silice/ou des cendres volantes ou laitier, (Lothenbach et al., 2011) ont effectué une modélisation thermodynamique de l'assemblage minéralogique le plus stable en fonction du taux d'incorporation de l'addition dans le liant. Dans cette modélisation, l'hydratation totale du ciment Portland produit des C-S-H/type jennite dont le rapport C/S moyen est de 1.67, de la portlandite, de l'ettringite, du monocarboaluminates de calcium (AFm) et une phase type hydrotalcite.

Selon les simulations thermodynamiques effectuées par (Lothenbach et al., 2011), l'ajout d'une quantité modérée de fumée de silice (SiO_2) conduit à la consommation de la portlandite (Figure 18) pour former des C-S-H/type tobermorite dont le rapport C/S est plus faible que ceux issus de l'hydratation du clinker pure (C/S=0.83). Par contre, de la fumée de silice résiduelle persiste si son taux d'incorporation dans le liant est important. Ce surplus de fumée de silice réagit, à long-terme, avec les C-S-H/type jennite pour former progressivement plus de C-S-H/type tobermorite.

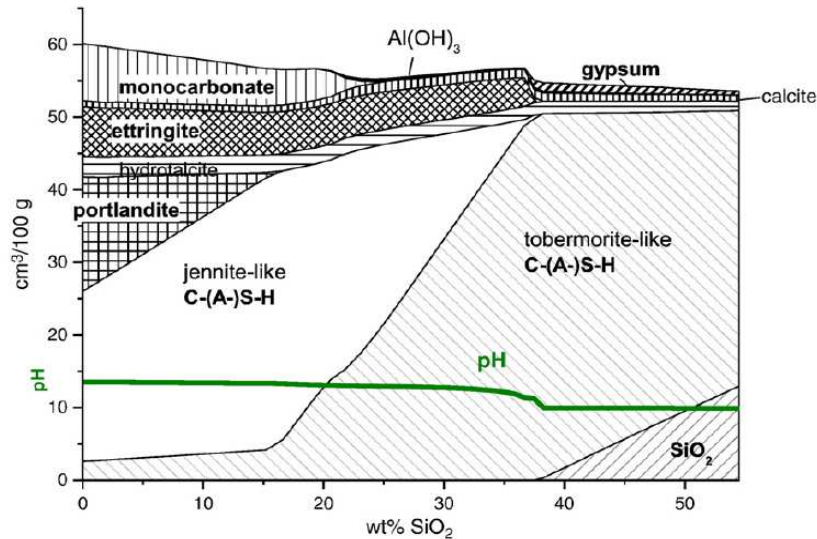


Figure 18: Modélisation de l'assemblage minéralogique dans un liant binaire CEMI+FS en fonction du taux de substitution (Lothenbach et al. 2011)

Pour des liants binaires contenant une quantité modérée de cendres volantes, les résultats de la modélisation (Figure 19) indiquent une consommation de la portlandite et une formation de C-S-H de faible rapport C/S. La consommation de la portlandite est moins prononcée que dans le cas de la fumée de silice. Ceci est dû à la faible réactivité des cendres volantes par rapport à la fumée de silice et aussi à la présence d'une source de calcium dans les cendres (teneur en CaO limitée mais variable selon l'origine des cendres volantes).

L'ajout de cendres volantes au ciment Portland provoque aussi une diminution de la quantité d'ettringite et l'augmentation de la quantité d'AFm (monocarboaluminates ou monosulfoaluminates de calcium) car les cendres volantes contiennent une quantité significative d'alumine (Al_2O_3) et une quantité très limitée de soufre (SO_3) (Lothenbach et al, 2011). Par ailleurs, Lorsque le taux d'incorporation est élevé, une grande quantité de cendres volantes reste anhydre.

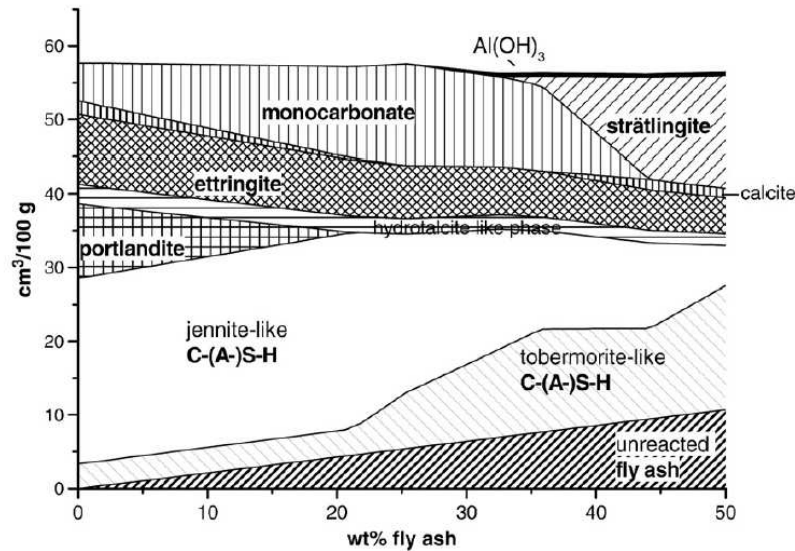


Figure 19: Modélisation de l'assemblage minéralogique dans un liant binaire CEMI+CV en fonction du taux de substitution (Lothenbach et al. 2011)

La simulation de l'assemblage minéralogique dans un ciment composé au laitier donne des résultats similaires à ceux obtenus avec la fumée de silice et les cendres volantes. La Figure 20 présente les résultats des calculs des phases stables dans un ciment composé au laitier en fonction du taux de substitution. La consommation de la portlandite est moins significative que pour les deux autres additions pouzzolaniques (FS et CV) du fait de la présence d'une quantité significative de calcium (CaO) dans le laitier. La consommation totale de la portlandite s'opère pour des taux de substitution très élevés. Les C-S-H formés ont un rapport C/S faible et un rapport A/S élevé par rapport à un ciment Portland pur (Lothenbach et al., 2011). Les calculs thermodynamiques prédisent aussi la formation d'une quantité d'hydratacrite plus élevée que dans les deux autres cas (FS, CV) car le laitier contient entre 7 et 15% de magnésium (MgO).

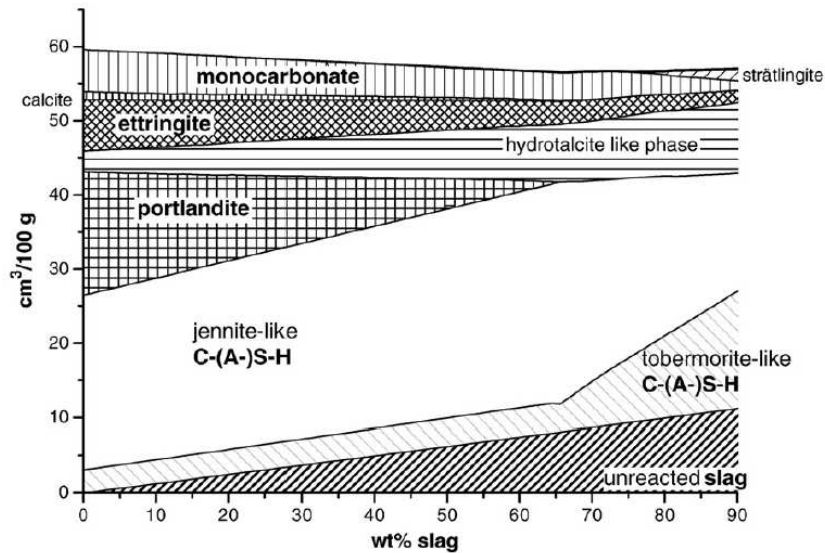


Figure 20 : Modélisation de l'assemblage minéralogique dans un liant binaire CEM I+Laitier en fonction du taux de substitution (Lothenbach et al. 2011)

5. MODÉLISATION DE LA CINÉTIQUE D'HYDRATATION DES LIANTS COMPOSÉS

Pour modéliser la cinétique d'hydratation des ciments, deux types d'approches peuvent être distinguées dans la littérature scientifique. On peut, en effet, envisager une approche microscopique basée sur une modélisation fine des processus d'hydratation. Ce type de modélisation décrit le développement de la microstructure en partant de l'échelle du grain de ciment et en remontant au niveau supérieur. Une approche phénoménologique basée sur un couplage thermo-hydro-chimique, qui décrit de manière globale le phénomène d'hydratation à l'échelle macroscopique peut également être utilisée.

5.1. MODÈLES MICROSTRUCTURAUX

Plusieurs modèles basés sur cette approche ont été développés, comme le modèle HYMOSTRUC (HYdration MORphology and STRUCtural formation) construit par (Van Breugel, 1997). Ce modèle décrit l'hydratation du ciment à partir de la croissance des couches d'hydrates autour des grains anhydres représentés par des sphères. Il a été amélioré par (Liu et al., 2013) pour tenir compte de l'ajout de filler calcaire non réactif au ciment Portland. La Figure 21 présente un exemple de représentation 2D construite par HYMOSTRUC.

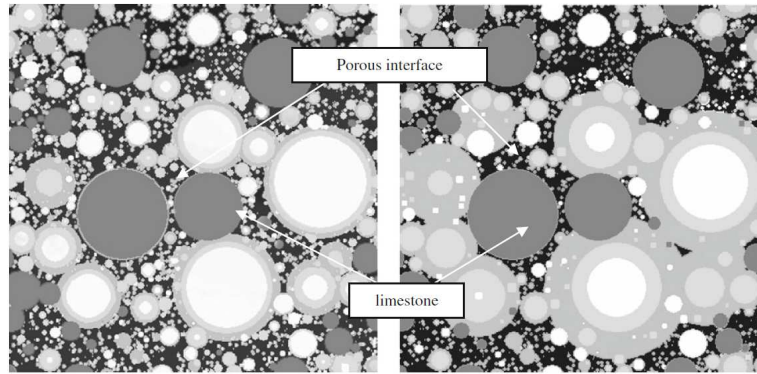


Figure 21: Exemple de représentation 2D construite par HYMOSTRUC (Liu et al., 2013)

Un autre modèle basé sur cette approche nommé CEM3HYD a été initialement développé par (Bentz et Garboczi, 1991) pour simuler le développement de l'hydratation du ciment Portland en 2 dimensions, et amélioré par (Bentz, 2005) pour décrire les processus d'hydratation en 3 dimensions, ainsi que celles des ciments incorporant de la fumée de silice et des cendres volantes. (Chen, 2007) a étendu ce modèle pour traiter l'hydratation des ciments composés au laitier.

D'autres modèles microscopiques existent tels que le modèle DUCOM (DURability CONcrete Model) développé par (Maekawa et al., 1996) et le modèle de (Wang et al., 2010) permettant de simuler l'hydratation des ciments composés aux cendres volantes et au laitier.

5.2. MODÈLES PHÉNOMÉNOLOGIQUES

La seconde approche consiste en une modélisation macroscopique utilisant des fonctions mathématiques qui reproduisent, d'une façon satisfaisante, les observations expérimentales. Plusieurs modèles macroscopiques existent. Dans cette étude, nous nous focalisons sur les modèles d'hydratation adaptés aux liants composés afin de traiter l'évolution chimique des liants bas-pH au cours de l'hydratation. Dans ce qui suit, on présente d'une façon non exhaustive les différents modèles qui permettent de gérer l'hydratation des liants composés.

5.2.1. Modèle de (Waller, 1999)

Le modèle de (Waller, 1999) est une extension du modèle d'affinité chimique proposé par (Ulm et Coussy, 1998), permettant de déterminer, de façon globale, la cinétique d'hydratation d'un ciment incorporant des additions pouzzolaniques (fumée de silice et des cendres volantes). Ce modèle, outre le fait qu'il considère la thermoactivation des réactions d'hydratation (fonction d'affinité chimique), considère l'effet du rapport E/C initial sur la valeur du degré d'hydratation final atteint. Il est constitué d'une équation de conservation de la chaleur et d'une loi de cinétique d'hydratation propre à chaque constituant du liant composé (ciment et addition pouzzolanique) :

$$\begin{cases} \dot{\alpha}_c = \tilde{A}_c(\alpha_c) \exp\left(\frac{-Ea_c}{RT}\right) \alpha_{c_\infty} \\ \dot{\alpha}_z = \tilde{A}_z(\alpha_z) \exp\left(\frac{-Ea_z}{RT}\right) \alpha_{z_\infty} \\ \dot{Q} = Q_{c_\infty} \cdot \dot{\alpha}_c + Q_{z_\infty} \cdot \dot{\alpha}_z \end{cases} \quad (I-18)$$

Les indices c et z désignent respectivement le ciment et l'addition pouzzolanique. α_{c_∞} et α_{z_∞} sont les degrés d'hydratation finaux fonction du rapport E/C initial et du taux de remplacement du clinker par l'addition pouzzolanique.

Dans ces équations, \tilde{A}_c est défini comme l'affinité chimique du ciment. Son évolution en fonction du degré d'hydratation peut être déterminée par l'exploitation d'essais de calorimétrie adiabatique ou de résistance à la compression.

Pour les additions pouzzolaniques, (Waller, 1999) propose l'expression suivante pour l'affinité chimique :

$$\tilde{A}_z(\alpha_z) = \frac{n_z}{\tau_z} \exp\left(\frac{Ea}{R \times 293.16}\right) \alpha_z^{\left(1 - \frac{1}{n_z}\right)} (1 - \alpha_z)^{\left(1 + \frac{1}{n_z}\right)} \quad (I-19)$$

(Waller, 1999) montre que les paramètres de calage n_z et τ_z peuvent être considérée comme constants pour chaque type d'addition pouzzolanique.

Ce modèle d'hydratation permet donc de considérer l'effet de la température sur l'hydratation du ciment (thermoactivation), ainsi que l'effet du rapport E/C initial sur la valeur de degré d'hydratation final. Il permet de traiter l'hydratation des ciments incorporant des pouzzolanes (FS, CV) par la définition de deux degrés d'hydratation propres à chaque constituants (clinker, pouzzolanes FS ou CV) voire trois lorsque deux additions sont simultanément présentes dans le liant. Il considère aussi l'accélération de l'hydratation du ciment en présence des additions ainsi que la consommation d'une partie de l'eau par les réactions des additions. La cinétique d'hydratation du ciment se déduit d'un essai semi-adiabatique Langavant et celle des additions ne dépendant que du type de pouzzolane. Par contre, ce modèle, construit pour des conditions endogènes, ne permet pas de prendre en compte l'effet des variations de teneur en eau au sein du matériau. De plus, il ne considère pas les interactions chimiques entre l'hydratation du ciment et celle de l'addition, et semble donc moins adapté aux liants ternaires fortement substitués tels que les liants bas-pH.

5.2.2. Modèle de (De Schutter, 1999)

Le modèle développé par (De Schutter et Taerwe, 1995; De Schutter, 1999) est un modèle de cinétique d'hydratation pour les ciments composés aux laitiers. Il prend en compte la différence de cinétique d'hydratation du clinker et du laitier, en traitant séparément la chaleur produite par l'hydratation du clinker et celle du laitier. L'évolution de la chaleur est obtenue par la superposition de la chaleur produite par le clinker (réaction P) et celle du laitier (réaction S) :

$$q = q_P + q_S \quad (\text{I-20})$$

Avec : q_P et q_S respectivement les taux de chaleur produite par la réaction du ciment (réaction-P) et du laitier (réaction-S).

Le degré de réaction de chaque anhydre est défini comme étant le rapport entre la chaleur dégagée à un instant t donné et la chaleur maximale libérée à pour une hydratation totale. La formulation donnée pour la réaction du ciment (réaction-P) est la suivante :

$$q_P = q_{P,max,20} \cdot f_P(r_P) \cdot g_P(\theta) \quad (\text{I-21})$$

$$f_P(r_P) = c_P [\sin(\pi r_P)]^{a_P} \exp(-b_P r_P) \quad (\text{I-22})$$

$$g_P(\theta) = \exp \left[\frac{E_P}{R} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{273 + \theta} \right) \right] \quad (\text{I-23})$$

Où $q_{P,max,20}$ est le taux de chaleur maximale produite par la réaction du ciment à 20°C, E_P est l'énergie d'activation de la réaction-P, θ est la température en °C, R la constante des gaz parfaits, r_P le degré de réaction de la réaction-P, a_P , b_P et c_P sont des constantes.

La réaction du laitier (réaction-S) est décrite par l'expression suivante :

$$q_S = q_{S,max,20} \cdot f_S(r_S) \cdot g_S(\theta) \quad (\text{I-24})$$

$$f_S(r_S) = [\sin(\pi r_S)]^{a_S} \quad (\text{I-25})$$

$$g_S(\theta) = \exp \left[\frac{E_S}{R} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{273 + \theta} \right) \right] \quad (\text{I-26})$$

Où $q_{S,max,20}$ est le taux de chaleur maximale produite par la réaction du laitier à 20°C, E_S est l'énergie d'activation de la réaction-S, r_S le degré de réaction de la réaction-S, et a_S est une constante.

Les degrés de réaction r_P et r_S sont calculés à partir des courbes de dégagement de chaleur à partir des relations suivantes :

$$r_p = \frac{Q(t)}{Q_{P,max}} = \frac{I}{Q_{P,max}} \int_0^t q_p(t) dt \quad (I-27)$$

$$r_s = \frac{Q(t)}{Q_{S,max}} = \frac{I}{Q_{S,max}} \int_0^t q_s(t) dt \quad (I-28)$$

$Q_{P,max}$ et $Q_{S,max}$ étant respectivement la chaleur totale dégagée par la réaction du ciment et du laitier.

Par ailleurs, l'hydratation du laitier est tributaire de celle du ciment Portland. Elle nécessite la présence d'une certaine quantité d'alcalins et de chaux libérée par l'hydratation du ciment. Le modèle intègre cette dépendance en gardant le terme q_s égal à zéro jusqu'à ce que le degré d'hydratation du ciment atteigne une valeur seuil $r_{P,B}$. Ce dernier varie linéairement avec la température à défaut de résultats expérimentaux :

$$r_{P,B} = A\theta + B \geq 0 \quad (I-29)$$

Où A et B sont des constantes.

La validation du modèle se fait à travers des essais de calorimétrie adiabatiques (De Schutter, 1999).

Ce modèle permet donc de gérer l'hydratation d'un ciment composé au laitier. Il prend en compte le retard des réactions du laitier en raison de la dépendance vis-à-vis de l'hydratation du ciment (activation alcaline). Néanmoins, il ne prend pas en compte certaines interactions entre l'hydratation du ciment et du laitier comme la consommation de la portlandite par le laitier. De plus, ce modèle ne prend pas en compte l'effet des variations de teneur en eau au sein du matériau, ainsi que la demande en eau supplémentaire du laitier qui aura une influence sur le degré d'hydratation final atteint.

5.2.3. Modèle d'hydratation multiphasique (Buffo-Lacarrière , 2007)

Le modèle d'hydratation multiphasique développé par (Buffo-Lacarrière, 2007) pour les additions pouzzolaniques et adapté au cas du laitier par (Kolani, 2012 ; Kolani et al., 2012), outre le fait qu'il prend en compte l'hydratation de chaque phase anhydre présente dans un liant composé (clinker, cendres volantes, laitiers, fumées de silice), considère l'effet de la température et de la teneur en eau sur la cinétique d'hydratation de chaque constituant. Ainsi, en conditions endogènes, les variations de la teneur en eau et de la température, dues au développement des réactions d'hydratation des composés du liant, vont modifier les cinétiques d'hydratation de ces composés. Le modèle intègre donc ce couplage entre la cinétique d'hydratation, l'évolution de la température et de la teneur en eau (activation thermique et hydrique). Pour cela, il est constitué d'une loi de cinétique de réaction propre à chaque espèce et couplé aux équations bilans de conservation de la chaleur et de la masse d'eau :

$$\begin{cases} \dot{\alpha}_i = F(\alpha_i, W, T, CH) \\ \dot{W} = -\text{div}(-D_w \cdot \overrightarrow{\text{grad}} W) + \sum (W_{thi} \cdot f_i \cdot \dot{\alpha}_i) \\ \rho c \cdot \dot{T} = -\text{div}(-\lambda \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T) + \sum (Q_{thi} \cdot f_i \cdot \dot{\alpha}_i) \end{cases} \quad (I-30)$$

Où :- $i=1$ pour le clinker, $i > 1$ pour les additions,

- α est le degré d'hydratation de la phase anhydre "i",
- W est la teneur volumique en eau totale présente dans le béton (en m^3/m^3 de béton),
- T est la température (en $^\circ\text{C}$),
- CH est la quantité de portlandite dans la pâte (en g/g),
- D_w est le coefficient de transport d'eau (en m^2/s),
- W_{thi} est la quantité d'eau nécessaire à l'hydratation complète de l'anhydre "i" (en m^3/kg) déterminée par une équation bilan pour chaque type d'anhydre,
- f_i est le dosage en composé anhydre i (en kg/m^3 de béton),
- ρ est la masse volumique du béton (en kg/m^3 de béton),
- c est la capacité calorifique massique du béton (en $\text{J}/(\text{C} \cdot \text{kg})$),
- λ est la conductivité thermique du béton (en $\text{W}/(\text{C} \cdot \text{m})$),
- Q_{thi} est la chaleur produite par l'hydratation complète de l'anhydre "i" (en J/kg).

Par ailleurs, en conditions réelles, les échanges à l'interface entre le béton et l'environnement extérieur (vent, rayonnement solaire...) vont modifier l'équilibre hydrique et thermique. Ces échanges sont pris en compte dans le modèle par l'ajout de conditions aux limites aux équations d'équilibre.

Les données d'entrée de ce modèle sont :

- la composition du liant (notamment prise en compte des additions minérales),
- la formulation du béton et ses caractéristiques thermiques (conductivité, capacité),
- la température du béton frais,
- les conditions extérieures : coffrage, vent, ensoleillement, température de l'air

La loi de cinétique proposée prend en considération non seulement la thermoactivation des réactions d'hydratation selon la loi d'Arrhénius, mais aussi les phénomènes qui les pilotent. En effet, Les réactions sont pilotées par des phénomènes de dissolution-précipitation au début de l'hydratation. Mais, au fur et à mesure que l'hydratation avance, la diffusion de l'eau à travers les couches d'hydrates formés va piloter les réactions.

$$\dot{\alpha}_i = k_i \cdot g_i \cdot \Pi_i \cdot h_i \cdot s_i \quad (I-31)$$

Où : - k_i est un paramètre de cinétique global obtenu par calage.

- g_i, Π_i, h_i , et s_i sont des fonctions indépendantes décrivant les différents facteurs d'influence sur la cinétique d'hydratation.

La dissolution du clinker conduit, d'une part, à une sursaturation de la solution interstitielle qui favorise la précipitation des hydrates, et d'autre part à l'activation de la dissolution des additions minérales. L'activation chimique de la cinétique d'hydratation est alors prise en compte par la fonction g_i . Pour le clinker, les auteurs imposent une concentration seuil W_{ps} pour traduire la dépendance de l'activation chimique au volume de solution interstitielle au voisinage du grain de clinker anhydre. (Kolani et al., 2012).

$$\begin{cases} g_i = \frac{\alpha_c \cdot C_{p0c}}{\min(W_p, W_{p\text{seuil}})} & i \longrightarrow \text{clinker} \\ g_i = \frac{\alpha_c \cdot C_{p0c}}{W_p} & i \longrightarrow \text{addition} \end{cases} \quad (\text{I-32})$$

Où:

- C_{p0c} est la concentration volumique initiale (dans la pâte) de clinker,
- $\alpha_c \cdot C_{p0c}$ est la concentration volumique (dans la pâte) de clinker anhydre dissout,
- W_p est la concentration volumique en eau (dans la pâte),
- $W_{p\text{seuil}}$ est la concentration volumique seuil en eau (dans la pâte) en dessus de laquelle l'eau n'a plus d'effet supplémentaire de dilution et donc de réduction de cinétique.

Par ailleurs, au fur et à mesure que l'hydratation avance, la couche d'hydrates formée autour des grains anhydres va réduire l'accessibilité de l'eau à ces derniers. À ce stade, la cinétique d'hydratation est pilotée essentiellement par la diffusion de l'eau à travers cette couche d'hydrates. La fonction Π rend compte de cette difficulté que rencontre l'eau pour accéder aux grains anhydres :

$$\Pi_i = \exp \left(- \frac{1}{n_i} \cdot \left(\frac{\overline{r_{mi}}}{r_{ki}} \right)^{n_i} \right) \quad (\text{I-33})$$

Où:

- n_i et r_{ki} sont des paramètres de calage (propre à chaque phase anhydre du liant),
- $\overline{r_{mi}}$ est une fonction de la teneur en eau, de la porosité et des phases solides.

Le terme $\overline{r_{mi}}$ est une pseudo-distance moyenne entre l'eau et la surface du grain anhydre. (Buffo-Lacarrière et al., 2007) une expression traduisant l'influence de la porosité, de la teneur en eau et en phases solides sur cette pseudo-distance :

$$\overline{r_{mi}} = \frac{C_{p_{hyd\ i}}}{(1 - \alpha_i) \cdot C_{p0_{anh\ i}} \cdot W_p \cdot \Phi_p} \quad (I-34)$$

- Où:
- Φ_p est la porosité de la pâte,
 - $C_{p_{anh\ i}}$ est la teneur volumique en anhydre i dans la pâte,
 - $C_{p_{hyd\ i}}$ est la teneur volumique totale en hydrates dans la pâte,

La teneur en anhydre à un instant donné peut être évaluée en fonction du degré d'hydratation de l'anhydre considéré :

$$C_{p_{anh\ i}} = (1 - \alpha_i) \cdot C_{p0_{anh\ i}} \quad (I-35)$$

Où $C_{p0_{anh\ i}}$ est la teneur volumique initiale en anhydre i dans la pâte,

La teneur totale en hydrates est déterminée à partir des quantités molaires des j hydrates produits par l'hydratation de l'anhydre i issues de considérations stœchiométriques :

$$C_{p_{hyd\ i}} = \left(\sum_j V_{m_{hyd\ j}} \frac{\partial Hyd_j}{\partial \alpha_i} \right) \cdot \alpha_i \cdot C_{p0_{anh\ i}} \cdot \rho_{anh\ i} \quad (I-36)$$

Où :

- i varie de 1 au nombre d'anhydre (3 par exemple pour un liant ternaire)
- j varie de 1 au nombre d'hydrates produits par l'anhydre (4 pour C, 1 pour FS, 5 pour L),
- $V_{m_{hyd\ j}}$ est le volume molaire de l'hydrate j,
- $\partial Hyd_j / \partial \alpha_i$ est la quantité molaire de l'hydrate j produit par l'hydratation de l'anhydre i,
- $\rho_{anh\ i}$ est la masse volumique de l'anhydre i.

La porosité quant à elle est calculée à partir des volumes de solides consommés (anhydre et portlandite dans le cas des additions) et d'hydrates produits par les réactions de chaque anhydre :

$$\Phi_p = 1 + \sum_i \left(\left(1 - \alpha_i - \alpha_i \sum_j V_{m_{hyd\ j}} \frac{\partial Hyd_j}{\partial \alpha_i} \right) \cdot C_{p0_{anh\ i}} \cdot \rho_{anh\ i} \right) \quad (I-37)$$

L'effet des variations de température du milieu réactionnel sur les cinétiques de réactions des composés anhydres est modélisé selon la loi d'Arrhénius :

$$h_i = \exp \left(- \frac{Ea_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right) \quad (I-38)$$

Où Ea_i est l'énergie d'activation moyenne associée à l'anhydre i et $T_{ref} = 293K$. Dans cette équation, la température est issue de la résolution couplée de l'équation de conservation de la chaleur.

D'autre part, l'avancement des réactions secondaires des liants composés (réactions pouzzolaniques des fumées de silice et des cendres volantes et réactions des laitiers) dépend aussi de la teneur en portlandite consommée par les réactions secondaires. Pour les réactions des laitiers, le calcium provient de la chaux présente dans l'anhydre, ainsi que de la portlandite issue de la réaction primaire du clinker :

$$s_i = \begin{cases} I & \text{si } i = \text{ciment Portland} \\ \frac{C_{pCH}}{V_{mCH}} & \text{si } i = CVouFS \\ \frac{C_{pCH}}{V_{mCH}} + \frac{C_{pCaO}}{V_{mCaO}} & \text{si } i = \text{laitier} \end{cases} \quad (I-39)$$

Où C_{pCH} et C_{pCaO} sont respectivement les concentrations volumiques de portlandite et de chaux présente dans la pâte (en m^3/m^3 de pâte):

$$C_{pCH} = V_{mCH} \sum_i \left(\frac{\partial CH}{\partial \alpha_i} \alpha_i \cdot C_{p^0_{anhi}} \cdot \rho_{anhi} \right) \quad (I-40)$$

$$C_{pCaO} = V_{mCaO} \frac{\partial CH}{\partial \alpha_L} \alpha_L \cdot C_{p^0_L} \cdot \rho_L \quad (I-41)$$

La quantité $\partial CH / \partial \alpha_i$ (en mol/kg d'anhydre i) est positive pour le clinker (production de portlandite) et négative pour les additions minérales (consommation de portlandite).

L'avantage majeur de ce modèle est qu'il nécessite seulement le calage de 3 paramètres pour chaque phase anhydre (k (Eq I-29) r_k et n (Eq I-31)) facilement accessibles avec un essai semi-adiabatique Langavant. Les autres paramètres propres aux matériaux utilisés peuvent être, pour la plupart, calculés à partir de la composition chimique du ciment et des additions utilisées.

Ce modèle permet donc de traiter l'hydratation de chaque phase anhydre du liant composé (clinker, addition pouzzolanique, laitier). Le couplage de l'hydratation avec l'équation de conservation de la masse d'eau permet non seulement de prendre en compte l'effet du rapport E/C sur la cinétique d'hydratation et la valeur finale du degré d'hydratation atteint, mais aussi celui des variations de teneur en eau au sein du matériau (départ d'eau en surface dû au séchage par exemple) qui modifierait également les cinétiques de réactions. De plus, les interactions entre l'hydratation du ciment et des additions sont bien prises en compte (consommation de la portlandite et de l'eau). Cependant, ce

modèle n'intègre pas encore certains effets physiques sur la cinétique d'hydratation du ciment comme l'effet de nucléation ou l'effet de dilution.

Les modèles décrits ici utilisent des stœchiométries issues de la conversion irréversible d'anhydres en hydrates, mais ne considèrent généralement pas la possibilité de modification stœchiométrique postérieure à l'hydratation. Ceci est en contradiction avec les évolutions de rapport C/S constatées expérimentalement pour les liants bas-pH.

6. EVOLUTION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

6.1. EVOLUTION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES AU COURS DE L'HYDRATATION

La connaissance du développement des propriétés mécaniques au cours de l'hydratation est extrêmement importante afin de bien évaluer le risque de fissuration du matériau. Ce risque de fissuration peut être lié aux conséquences de l'hydratation (déformations thermiques et hydriques empêchées) au jeune âge, ou bien aux différentes sollicitations appliquées au matériau à long-terme (chargements, dégradations chimiques...). Il est donc primordial de connaître la capacité du matériau à résister à ces différentes sollicitations, et ceci tout au long du développement de la microstructure (hydratation). Les propriétés mécaniques à long-terme étant celles qui sont obtenues lorsque le matériau est complètement hydraté.

De nombreuses études ont été menées pour étudier l'évolution des propriétés mécaniques au cours de l'hydratation (Weigler et Karl, 1974 ; Byfors, 1980 ; De Schutter et Taerwe, 1996 ; Bisschop, 2003 ; Acker et al., 2004 ; Torrenti et Benboudjema, 2005 ; Stefan, 2009). Ces études soulignent le rôle important du module d'élasticité. En effet, ce dernier croît plus rapidement que les résistances, ce qui peut, dans le cas des déformations empêchées, conduire à une fissuration précoce. (Weigler et Karl, 1974) cité par (Bisschop, 2003) précisent que le module atteint 60% de sa valeur à 28 jours seulement après 1 jour d'hydratation, et 90% après 3 jours. (De Schutter et Taerwe, 1996) montrent que, pour un même degré d'hydratation, le taux de développement du module est plus élevé que celui de la résistance en traction (Figure 22). Cette différence de cinétique joue donc un rôle très important. Le matériau atteint, en effet, une certaine rigidité au jeune âge, alors que sa résistance en traction n'a pas encore atteint sa valeur en service. Ceci signifie, que lorsque les déformations hydriques et thermiques sont gênées par des conditions aux limites, le matériau est assez rigide pour s'opposer à cette réduction, alors que sa résistance en traction est encore faible, d'où le risque de fissuration (Bisschop, 2003 ; Stefan, 2009).

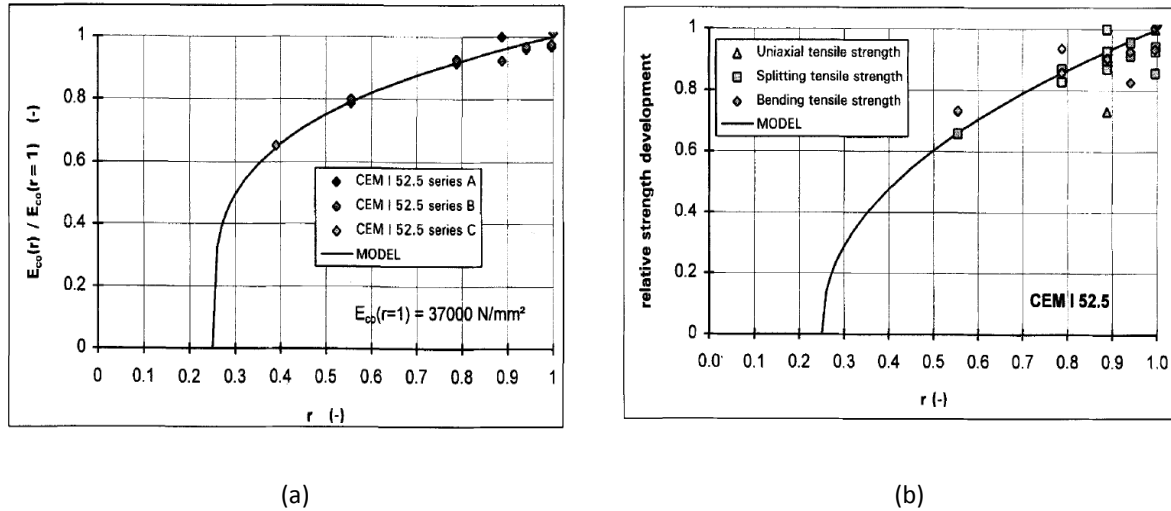


Figure 22: Evolution du module d'élasticité (a) et de la résistance en traction (b) d'un béton à base de CEM I en fonction du degré d'hydratation (De Schutter et Taerwe, 1996)

L'estimation de l'évolution des propriétés mécaniques au cours de l'hydratation est de ce fait un paramètre clé pour la bonne prédiction de la fissuration des matériaux cimentaires. De plus, le moment à partir duquel le matériau commence à développer des propriétés mécaniques n'est pas simple à déterminer. Pour cela, plusieurs approches sont utilisées. Parmi ces approches, on peut citer la notion de percolation. En effet, au début de l'hydratation, les grains anhydres sont en suspension dans la phase fluide. Au fur et à mesure que l'hydratation progresse, la couche d'hydrates formés autour des grains anhydres va augmenter, entraînant des contacts entre grains. Le seuil de percolation entre phases solides correspond au degré d'hydratation pour lequel un premier chemin continu entre grains est formé (Acker, 1988). Toutefois, cette approche ne permet pas de décrire l'évolution des caractéristiques mécaniques du béton, car le seuil de percolation entre phases solides ne signifie pas que le matériau a atteint une certaine rigidité. En effet, pour des E/C faibles, les grains anhydres, du fait de la distance qui les séparent, suffisent à former un chemin de percolation, alors que le matériau n'a aucune rigidité. C'est pourquoi (Torrenti et Benboudjema, 2005) ont introduit la notion du seuil de percolation mécanique. Ce seuil ne représente pas un seuil lié à des contacts entre grains, celui-ci étant atteint, comme on a vu, très facilement voire dès le départ pour des bétons de faible E/C. Dans cette approche, (Torrenti et Benboudjema, 2005) tiennent compte du rôle de colle joué par les hydrates. Ainsi, ils définissent le seuil de percolation mécanique comme étant le degré d'hydratation en deçà duquel la rigidité du béton est nulle. Cette approche a permis de montrer que la percolation dans une pâte de ciment dépendait du rapport E/C (Figure 23).

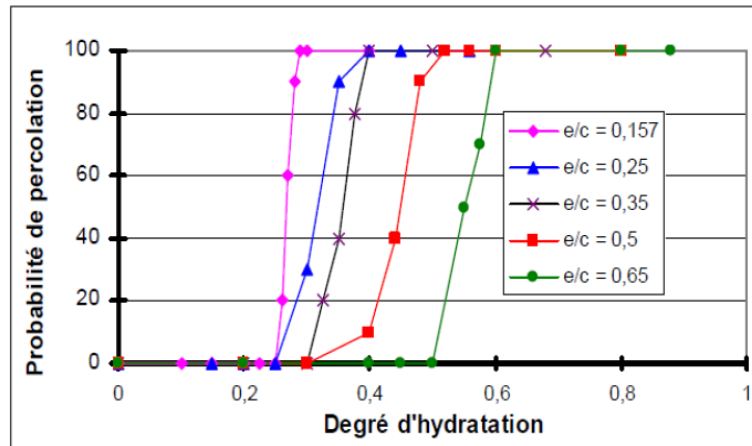


Figure 23; Probabilité de percolation en fonction du degré d'hydratation pour des pâtes ayant différents rapports E/C (Torrenti et Benboudjema, 2005)

Par ailleurs, (Torrenti et Benboudjema, 2005) montre que l'influence du rapport E/C pour des mortiers ayant une proportion importante de granulats n'était pas importante, ce qui correspond aux résultats de la littérature (Byfors, 1980). Ainsi, ils ont montré, à travers l'évolution des caractéristiques mécaniques, que l'influence du rapport E/C perd de son influence dès qu'on passe à l'échelle du mortier ou du béton (Figure 24).

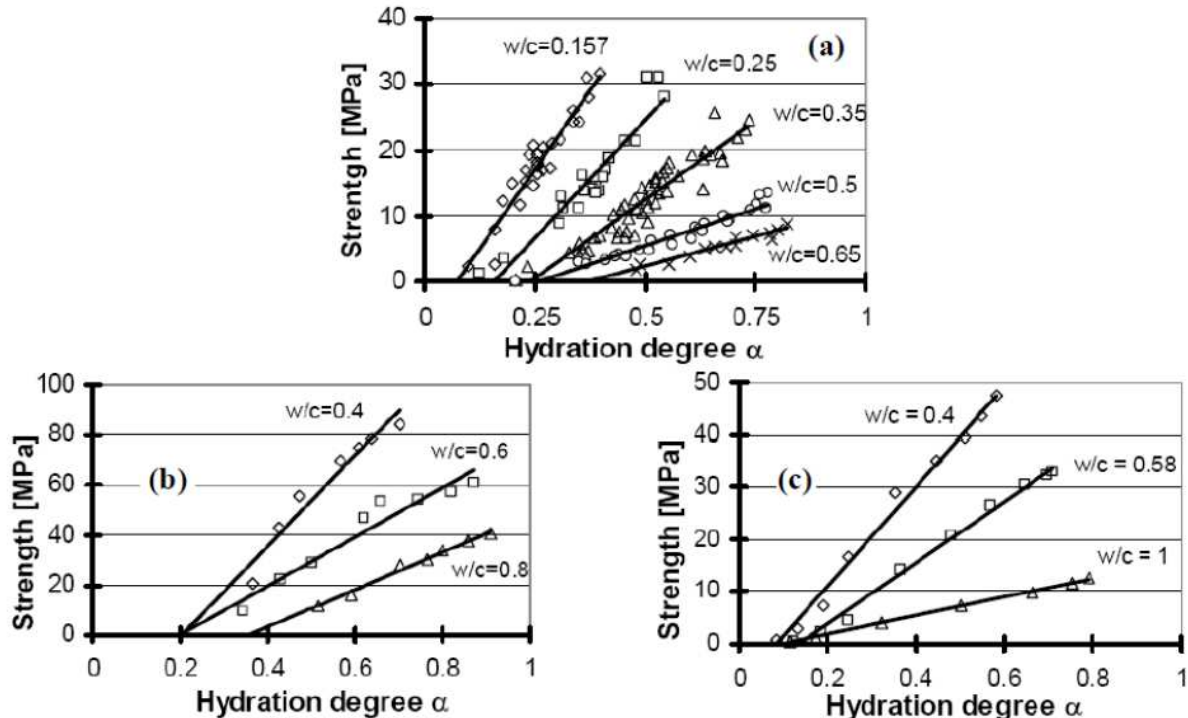


Figure 24: Evolution de la résistance en compression au cours de l'hydratation pour des pâtes (a), des mortiers (b), et des bétons (c) à base de CEM I ayant des E/C différents (Torrenti et Benboudjema, 2005)

6.2. MODÉLISATION DE L'ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

6.2.1. Modèles basés sur la théorie de l'homogénéisation

Plusieurs modèles basés sur la micromécanique ont été développés dans le but de prédire l'évolution des propriétés mécaniques au cours de l'hydratation (Bernard et al., 2003b; Ulm et al., 2004 ; Torrenti et Benboudjema, 2005 ; Stefan, 2009 ; Bourissai, 2010 ; Souyris, 2012). Ces modèles utilisent des modèles microstructuraux, pour prévoir le développement de la microstructure du matériau (CEMHYD3D (Bentz, 2005) ou HYMOSTRUC (Van Breugel, 1997)), couplés à des méthodes d'homogénéisation. Ces dernières permettent d'évaluer les propriétés du matériau à partir des phases qui le constituent. L'idée est de définir un volume élémentaire représentatif, contenant plusieurs phases ayant des propriétés mécaniques et morphologiques différentes. Les propriétés morphologiques sont estimées grâce aux modèles microstructuraux présentés précédemment. Grâce aux progrès réalisés dans la technique de la nano-indentation (Constantinides et Ulm, 2004), les propriétés mécaniques peuvent être évaluées à une échelle très fine.

Deux schémas d'homogénéisation sont souvent utilisés pour les matériaux cimentaires suivant la morphologie du matériau à modéliser et du niveau de précision requis. Il apparaît que le schéma auto-cohérent (Hershey, 1954) est plus adapté pour l'homogénéisation de la pâte (hydrates, anhydres, eau), alors que le schéma de Mori-Tanaka (Mori et Tanaka, 1973) serait plus approprié pour le mortier et le béton (Bernard et al., 2003). En effet, le schéma auto-cohérent est particulièrement utilisé pour traiter le cas de matériaux polycristallins, alors que le schéma de Mori-Tanaka est destiné à approcher le cas de composites constitués d'une matrice renforcée (inclusions).

(Bernard et al., 2003) se basent sur la représentation multi-échelle du béton proposée par (Constantinides et Ulm, 2004) pour appliquer les techniques d'homogénéisation (Figure 25). Le niveau I correspond à celui du gel de C-S-H, dont les propriétés sont obtenues par nano-indentation (C-S-H_{LD} et C-S-H_{HD}). Le niveau II est constitué de la matrice de C-S-H avec les grains anhydres, les aluminates, les plus gros cristaux de Portlandite et la porosité. Le niveau III correspond au mortier constitué de la matrice cimentaire, des inclusions des particules de sable et des auréoles de transition (ITZ). Enfin le niveau IV est celui du béton constitué d'inclusions granulaires comprises dans une matrice cimentaire. Pour les niveaux I, III et IV qui peuvent être considérés comme des matrices bien définies contenant des inclusions, le schéma de Mori-Tanaka est utilisé. Pour le niveau II considéré comme un milieu polycristallin, (Bernard et al., 2003) utilisent le schéma auto-cohérent.

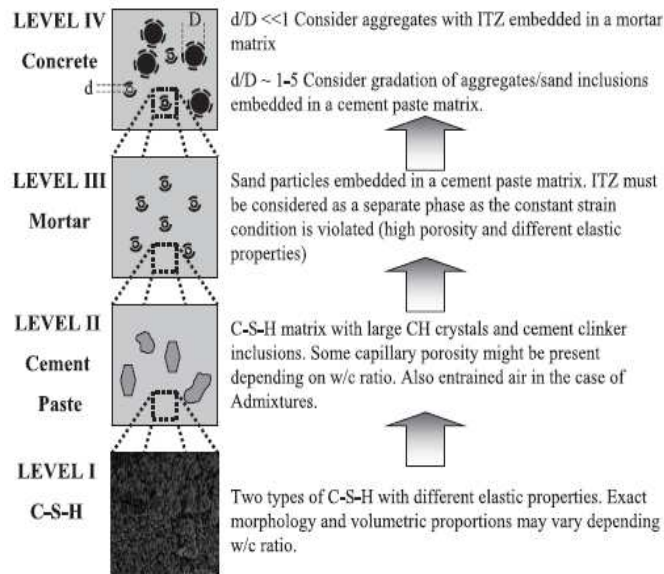


Figure 25: Représentation multi-échelle des matériaux composites à base de matériaux cimentaires (Constantinides et Ulm, 2004)

Du fait du développement des outils de calculs, les modèles basés sur l'homogénéisation sont de plus en plus utilisés. Cependant, pour des applications sur des structures de grandes dimensions, ces modèles nécessitent un temps de calcul important, car la résolution du schéma auto-cohérent doit se faire à l'aide d'un schéma numérique itératif (Souyris, 2012).

6.2.2. Lois empiriques

L'évolution des propriétés mécaniques du béton en fonction du degré d'hydratation peut être également décrite à partir de lois empiriques utilisant le concept de percolation.

(De Schutter et Taerwe, 1996) proposent la relation suivante pour décrire l'évolution de la propriété mécanique (R_c , R_t et E) en fonction du taux d'hydratation :

$$X_i(\alpha) = X_{i\infty} \left(\frac{\alpha - \alpha_s}{1 - \alpha_s} \right)^{k_i} \quad (I-42)$$

- α est le degré d'hydratation,
 - α_s est le degré d'hydratation correspondant au seuil de percolation mécanique,
 - $X_{i\infty}$ est la valeur de la propriété mécanique à hydratation totale ($\alpha=1$)
 - k_i est un paramètre dépendant de la composition du béton et de la propriété mécanique considérée.
- (De Schutter et Taerwe, 1996) indiquent que ce paramètre dépend aussi du type de ciment utilisé.

(Waller et al., 2004) proposent un coefficient k égal à 1 pour décrire l'évolution de la résistance en compression d'un ciment CEM I.

(De Schutter, 2002) propose une relation entre l'évolution de la résistance en traction et celle de la résistance en compression :

$$R_t(\alpha) = R_{t\infty} \left(\frac{R_c(\alpha)}{R_{c\infty}} \right)^n \quad (\text{I-43})$$

Où n est un paramètre matériau.

En ce qui concerne le coefficient de Poisson, (De Schutter, 2002) propose l'évolution suivante:

$$\nu(\alpha) = 0.18 \sin \frac{\pi\alpha}{2} + 0.5e^{-10\alpha} \quad (\text{I-44})$$

Dans le cas des liants composés, il est difficile de séparer la contribution du clinker et des additions dans le développement des propriétés mécaniques. Les modèles basés sur les techniques d'homogénéisation permettent d'évaluer les propriétés du matériau à partir des propriétés des différents constituants, et sont donc théoriquement appropriés pour prédire le développement des propriétés mécaniques. Mais compte-tenu des temps de calcul très importants dans le cas des structures de grandes dimensions, ils peuvent présenter quelques difficultés de mise en œuvre (Souyris, 2012), sans pour autant garantir un niveau de fiabilité élevé en raison des nombreuses hypothèses sous-jacentes (adhérence entre les particules, morphologie...).

Une approche simplifiée consiste à modéliser l'évolution des propriétés mécaniques avec ces lois empiriques présentées précédemment, en utilisant une variable d'hydratation moyenne pour le liant composé (Waller et al., 2004 ; Buffo-Lacarrière, 2007).

(Buffo-Lacarrière, 2007) propose d'utiliser un degré d'hydratation moyen global pour le liant, défini à partir des degrés d'hydratation de chaque composé déterminés par le modèle d'hydratation :

$$\alpha = \sum_i p_i \alpha_i \quad (\text{I-45})$$

Où p_i est la fraction massique de chaque composé anhydre i dans le liant.

Cette approche par degré d'hydratation est, par ailleurs, compatible avec la maturométrie expérimentale basée sur la mesure des caractéristiques moyennes à différentes échéances (Buffo-Lacarrière, 2007).

7. CONCLUSIONS ET OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

L'utilisation des bétons « bas-pH » est prévue dans les structures de stockage profond des déchets radioactifs. La synthèse bibliographique réalisée dans ce chapitre a permis de comprendre les spécificités de ce type de matériau. Le liant « bas-pH » est un liant composé avec une forte teneur en silice, formulé pour obtenir un pH de la solution interstitielle inférieur à 11.

La première partie de ce chapitre a permis de comprendre le principe de formulation d'un liant bas-pH, qui repose sur un ajout massif de pouzzolanes afin d'atteindre trois objectifs permettant de baisser le pH de la solution interstitielle :

- Limitation de la teneur en alcalins en limitant la teneur en CEM I et en favorisant leur sorption sur des phases hydratées,
- Absence de la portlandite (qui tamponne le pH à 12.5) par sa consommation lors de la réaction pouzzolanique des additions,
- Diminution du rapport C/S des C-S-H au-dessous de 1 pour que le pH maximal de la solution en équilibre avec cette phase soit de 11.

La deuxième partie a été consacrée à une synthèse bibliographique sur l'hydratation des liants composés. Les caractéristiques des hydrates majoritaires (C-S-H) ont été présentées. Cette étude nous a permis de montrer que la stœchiométrie des C-S-H est difficile à établir puisqu'elle est évolutive dans le temps et dépend des conditions de formation.

Nous avons également présenté une étude de l'évolution chimique des liants bas-pH au cours de l'hydratation. Il ressort de cette étude que l'hydratation d'un liant bas-pH est lente et reste incomplète aux échéances des études. Les hydrates majoritaires composant les pâtes hydratées sont des C-S-H pauvres en calcium et incorporant de faibles quantités d'aluminium. L'analyse des essais visant à accélérer le processus d'hydratation a montré que le rapport C/S des hydrates baisse avec l'accroissement du degré d'hydratation.

Un bilan non-exhaustif des différentes propositions de modélisation de l'hydratation des liants composés a été présenté. Les modèles phénoménologiques présentent l'avantage d'une mise en œuvre relativement simple par rapport aux modèles microstructuraux. Cependant, ils ne sont pas adaptés aux liants fortement substitués tels que les liants bas-pH, car ils sont basés sur une stœchiométrie fixe des hydrates et ne permettent pas de déterminer la composition chimique du matériau à hydratation complète. Ceci est dû au fait que ces modèles ont été conçus pour évaluer la vitesse d'hydratation au jeune âge (entre 0 et 28 jours environ). Ils sont donc performants sur cette plage de temps, mais

incomplets pour déterminer l'évolution du matériau à long-terme (de 28 jours à long-terme). Le premier objectif de cette étude est donc de proposer un modèle d'évolution chimique permettant de prédire l'évolution des liants bas-pH à long terme.

Nous avons, par ailleurs, étudié l'évolution des propriétés mécaniques du béton au cours de l'hydratation. Les différentes approches de modélisation ont été présentées. Pour ce travail, nous avons choisi d'adopter l'approche qui consiste à modéliser l'évolution des propriétés mécaniques avec des lois empiriques. Le second objectif de ce travail est donc de définir une variable d'hydratation moyenne permettant d'évaluer les propriétés mécaniques du liant fortement substitué (liant bas-pH) au cours de son évolution chimique.

Finalement, pour atteindre l'objectif principal de ce travail qui est d'évaluer le comportement du système de scellement de galeries de stockage des déchets radioactifs, nous pouvons, pour les aspects court-terme, utiliser le modèle d'hydratation multiphasique (Buffo-Lacarrière, 2007) afin de déterminer les champs de température, de teneur en eau, et du degré d'hydratation jusqu'à 28 jours. Le modèle d'évolution chimique, à mettre au point (chapitre II), prendra ensuite le relais afin de prédire la composition chimique du matériau à long terme. La définition d'une variable d'hydratation adapté à ce nouveau modèle permettra par la suite de déterminer l'évolution des propriétés mécaniques du matériau. Les champs de température, de teneur en eau et d'hydratation seront les données d'entrée d'un modèle mécanique, afin d'évaluer le risque de fissuration de la structure (chapitre III). La démarche globale du travail de thèse est présentée sur la Figure 26.

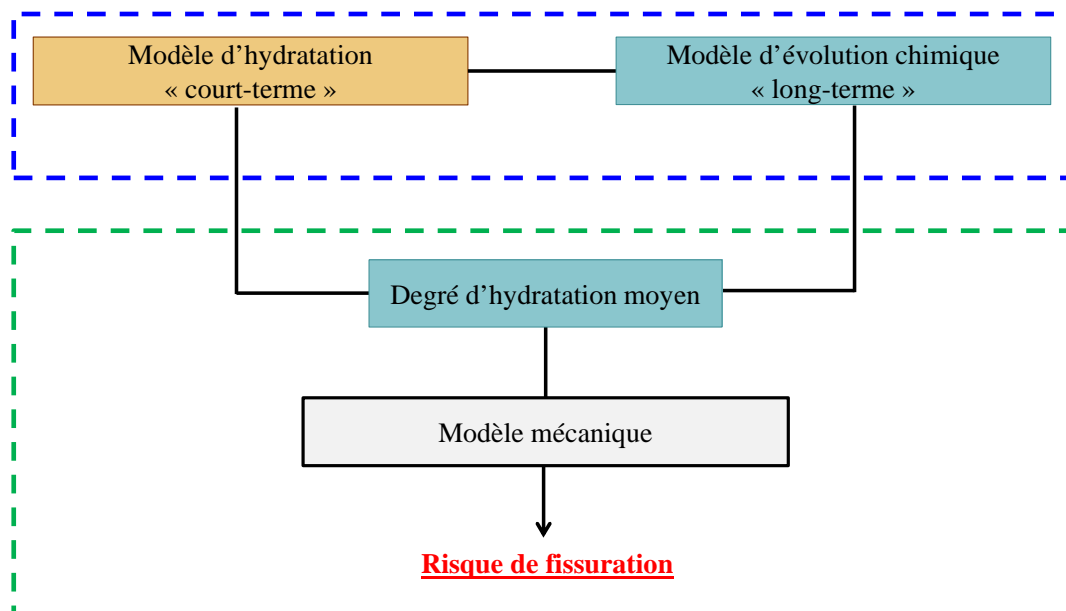


Figure 26: démarche globale de l'étude

Chapitre II : Modèle d'évolution chimique

1. INTRODUCTION & OBJECTIFS.....	62
2. ETUDE EXPERIMENTALE.....	64
2.1. Matériels et méthodes	64
2.2. Résultats et discussion	66
2.2.1. Résultats à 3 mois en cure endogène à 20°C.....	66
2.2.2. Mise en évidence de l'évolution chimique	69
2.2.3. Effet de la température.....	70
3. MODELE D'EVOLUTION CHIMIQUE	71
3.1. Mécanismes principaux	71
3.2. équations constitutives	74
3.2.1. Equation de conservation de la masse calcium	74
3.2.2. Equation de cinétique locale.....	75
3.3. Détermination des paramètres du modèle.....	79
4. MISE EN ŒUVRE DU MODELE	79
4.1. Application pour le liant bas-pH B ⁴⁰	80
4.1.1. Simulation de l'évolution chimique au cours de l'hydratation à court-terme	80
4.1.2. Simulation de l'évolution chimique au cours de l'hydratation à long-terme	83
4.2. Application pour le liant bas-pH T ^L	87
4.2.1. Simulation de l'évolution chimique au cours de l'hydratation à court-terme	87
4.2.2. Simulation de l'évolution chimique au cours de l'hydratation à long-terme	90
5. CONCLUSION	93

1. INTRODUCTION & OBJECTIFS

Les liants « bas-pH » sont des liants composés, fortement substitués. Ce fort taux de substitution induit une modification des processus d'hydratation (cinétique, composition chimique).

Les études expérimentales ont permis de comprendre l'évolution chimique de ces matériaux au cours de l'hydratation (Codina, 2007 ; Bach, 2010). En effet, l'hydratation des pâtes bas-pH est très lente et reste incomplète aux échéances des études en laboratoire. Les principaux hydrates formés sont des silico-aluminates de calcium hydratés fortement enrichis en silice et incorporant de l'aluminium C-A-S-H (rapport C/S est faible par rapport à un ciment de référence à base de CEM I (C/S=1,7-1,8)).

Pour prédire le comportement à long terme des structures à base de ce type de liant, il est nécessaire de disposer d'un outil adapté prenant en compte la spécificité de ces matériaux. Un modèle d'hydratation multiphasique, développé précédemment par Buffo-Lacarrière et al. (2007) et Kolani et al. (2012), adapté aux liants composés, est utilisé pour prédire le développement de l'hydratation à court-terme. Ce modèle prédit l'évolution des degrés d'hydratation pour chaque phase anhydre du liant, et par conséquent, la quantité d'hydrates dans la pâte hydratée (CH, aluminates de calcium (AFm, AFt...), C-S-H avec différents rapports C/S). Ce modèle a été développé pour des applications au jeune âge, il est basé sur une stoechiométrie fixe des hydrates produits par chaque anhydre. Pour les liants fortement substitués avec une teneur élevée en silice, tels que les liants bas-pH, ce modèle n'est pas adapté pour déterminer l'évolution minéralogique et chimique du matériau à long-terme. En effet, en présence d'eau, les phases produites au jeune âge évoluent vers un état d'équilibre à long-terme. Afin d'évaluer l'évolution chimique des liants bas-pH à long-terme et leur stabilité en contexte du stockage des déchets radioactifs, un modèle complémentaire basé sur une stoechiométrie variable est proposé. Les résultats donnés par le modèle d'hydratation antérieur constituent les données d'entrée pour la modélisation de l'évolution chimique à long-terme (Figure 27).

Dans la première partie de ce chapitre, on présente une étude expérimentale basée sur des analyses et des observations effectuées par microscopie électronique à balayage (MEB) sur des pâtes hydratées du liant T^L. Cette étude expérimentale permet d'analyser l'évolution du rapport C/S de la pâte.

La deuxième partie est consacrée à la présentation du modèle d'évolution chimique et les mécanismes associés. Nous verrons notamment comment le modèle permet de gérer l'évolution chimique des liants bas-pH à long-terme, et ainsi d'approcher l'état d'équilibre thermodynamique vers lequel tend ce type de liant (système fermé).

Enfin, des applications effectuées avec le liant binaire B^{40} et T^L sont présentées dans la dernière partie de ce chapitre. La méthode de détermination des paramètres du modèle, ainsi que le passage du modèle d'hydratation au modèle d'évolution chimique y sont expliqués.

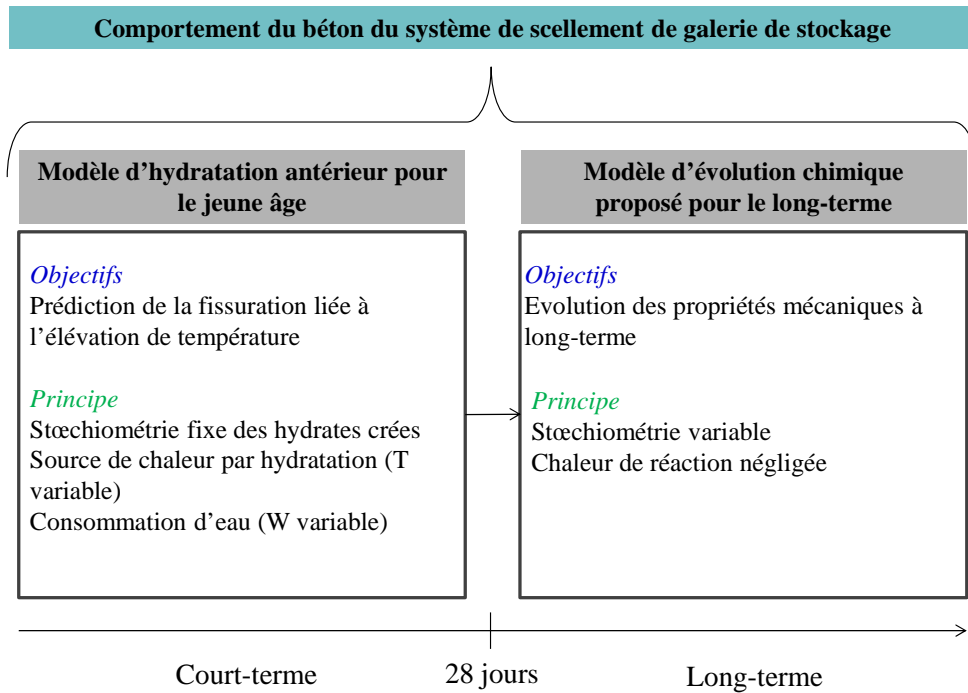


Figure 27: Montage en série du modèle d'hydratation et du modèle d'évolution chimique

2. ETUDE EXPÉRIMENTALE

2.1. MATÉRIELS ET MÉTHODES

Une campagne expérimentale est réalisée sur le liant T^L . Cette campagne est basée sur une caractérisation du solide des pâtes hydratées de ce liant bas-pH, à travers des observations et des analyses MEB-EDS. Dans les études précédentes sur ce liant (Codina, 2007 ; Bach, 2010), les auteurs se sont focalisés sur l'analyse de la phase hydratée. L'objectif ici est de faire une analyse plus fine englobant les hydrates et les anhydres afin de juger de l'évolution du rapport C/S de la pâte au cours de l'hydratation. Le schéma de principe des manipulations est présenté dans la Figure 28.

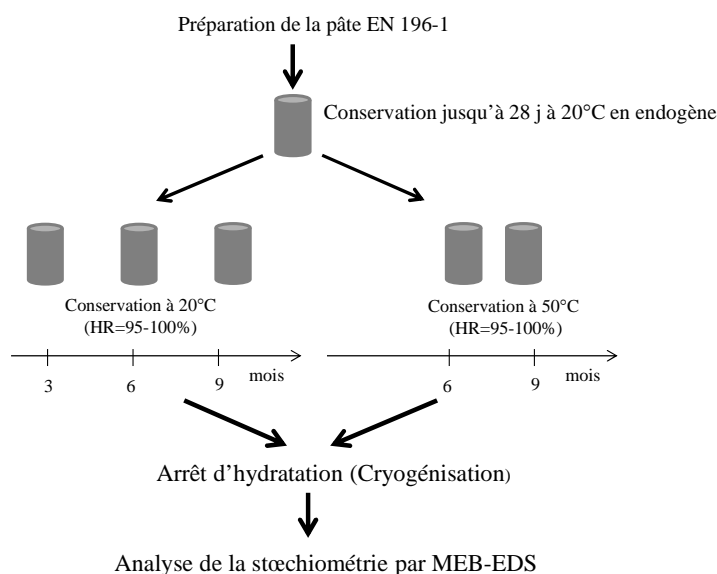


Figure 28: schéma de principe des manipulations

Le liant bas-pH T^L est constitué de 20% de CEMI, de 32,5% de fumée de silice et de 47,5% de laitier. La composition chimique des différents anhydres utilisés est donnée dans le Tableau 9.

L'étude de l'hydratation du liant T^L est conduite sur pâte afin de faciliter l'analyse. Dans le but de conserver une ouvrabilité acceptable, un rapport $E/L=0.5$ a été préféré à l'utilisation d'un plastifiant, pour ne pas introduire des espèces nouvelles dans le système et éviter les interactions chimiques avec la pâte. Le plastifiant étant connu avoir une influence sur la cinétique initiale d'hydratation (accélérateur ou retardateur), les phénomènes observés à long-terme seraient, en effet, transposables au liant T^L avec plastifiant.

Les pâtes sont gâchées avec un malaxeur à mortier normalisé EN-196-1 selon la séquence suivante :

- Introduction de l'eau dans le bol du malaxeur,

- Ajout des charges sèches sous agitation à vitesse lente,
- Malaxage à vitesse lente pendant 3 minutes et à vitesse rapide pendant 3 minutes.

Juste après la confection de la pâte, plusieurs échantillons sont préparés et conservés dans des pots en polypropylène hermétiquement fermés, puis placés en cure endogène à 20°C pendant 28 jours. Au terme de cette période, différents lots sont constitués. Un lot destiné à une conservation à 20°C en ambiance humide (95-100% HR), et un autre lot pour une conservation à 50°C en ambiance humide (95-100% HR).

Pour chaque échéance d'étude, l'arrêt de l'hydratation est réalisé par cryogénisation. Pour cela, les échantillons sont immergés dans de l'azote liquide à -196°C pour que l'eau libre passe à l'état solide. Ils sont ensuite placés dans un lyophilisateur pendant 48h afin de sublimer l'eau libre gelée.

Afin de préparer l'observation au microscope électronique à balayage (MEB) de l'échantillon, un polissage à l'aide de disques abrasifs est réalisé pour atteindre un état de surface optimal. La lubrification des disques est effectuée uniquement avec une solution d'éthanol pour éviter l'hydratation des grains anhydres résiduels. Pour être observable au microscope, la surface de l'échantillon est ensuite rendue conductrice par une métallisation au carbone.

Les observations au microscope sont réalisées avec un grandissement de x300 (représentatif de l'hétérogénéité de la pâte) sur cinq zones par échantillon. Dans chaque zone, cinq profils sont réalisés pour quantifier les éléments majeurs avec un espacement de 1µm (Figure 29). La zone analysée a une taille d'environ 550 µm. La poire d'interaction (volume de chaque point analysé) est de 2-3 µm³.

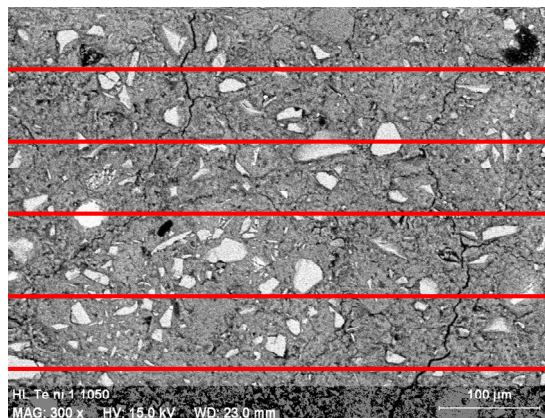


Figure 29: Exemple du quadrillage d'une zone analysée de la pâte hydratée T^L (grandissement x300, espacement de 1µm)

Tableau 9: Compositions chimique des constituants du liant T_L

composition chimique (% massique)	CEM I	Fumée de silice	Laitier
CaO	67,3	0,5	44
SiO ₂	22,1	95	36,4
Al ₂ O ₃	3,19	<0,20	10,7
Fe ₂ O ₃	2,27	0,1	0,41
MgO	0,6	<0,20	7,25
MnO	<0,02	0,02	0,16
Na ₂ O	<0,20	<0,20	<0,20
K ₂ O	<0,05	0,34	0,22
TiO ₂	0,18	<0,05	0,51
P ₂ O ₅	0,24	0,09	<0,05
Sulfures	<0,10	<0,10	0,9
Sulfates	2,37	0,24	0,2
Perte au feu (1000°C)	1,64	2,21	<0,10
surface spécifique m ² /g	0,35	22	3,4
Rapport C/S initial du mélange	0,66		
Rapport A/S initial du mélange	0,11		

2.2. RÉSULTATS ET DISCUSSION

2.2.1. Résultats à 3 mois en cure endogène à 20°C

Les rapports C/S et A/S de la pâte hydratée du liant T^L ont été estimés par analyse EDS sur des sections polies. Pour chacun des échantillons, l'analyse est effectuée sur différentes zones avec un total de 2500 mesures par zone, ceci permet de tenir compte de l'hétérogénéité de la pâte. Les résultats pour la pâte hydratée pendant 3 mois à 20°C sont présentés sur un graphique bivarié (Figure 30), puis des graphiques univariés (Figure 31 et Figure 32) afin de mieux visualiser les résultats.

La représentation des résultats dans le plan défini par les rapports molaires S/C et A/C met en évidence une grande dispersion des points analysés (Figure 30), notamment en ce qui concerne le rapport S/C. L'application de la limite de Richardson (Richardson et al., 1993), correspondant au maximum d'aluminium incorporable dans les C-S-H, ainsi que la localisation du laitier et des phases aluminates (ettringite et AFm) ne permettent pas de mettre en évidence de telles phases (laitier, AFm et ettringite). Les points analysés sont donc caractéristiques de C-A-S-H en mélange submicronique avec d'autres phases (fumée de silice, laitier anhydre...).

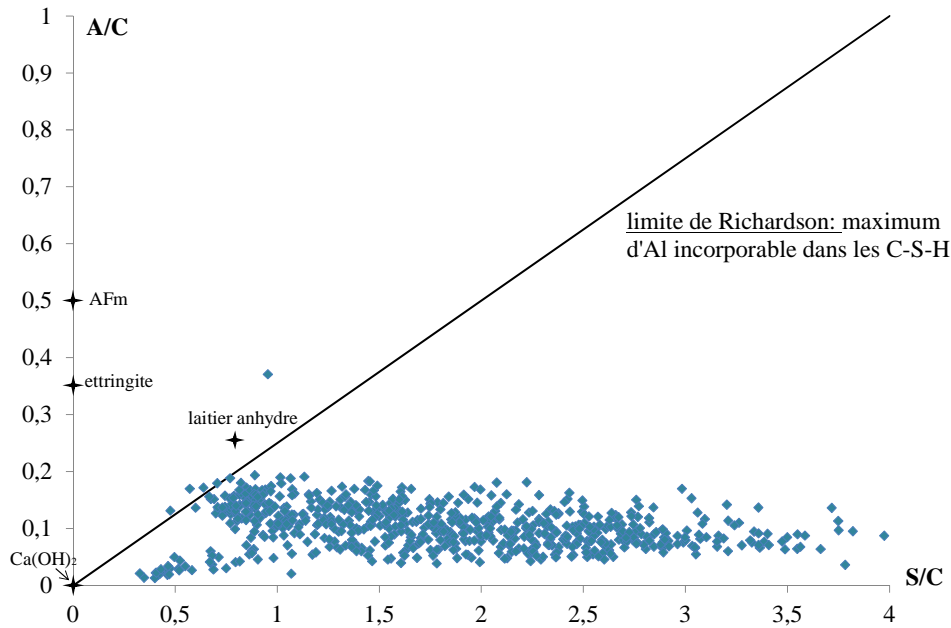


Figure 30: Localisation des résultats des analyses EDS dans le plan défini par les rapports molaires S/C (mol/mol) et A/C (mol/mol)

La Figure 31 et la Figure 32 présentent respectivement la distribution des rapports C/S et A/S de la pâte T^L. On note une grande dispersion des résultats, notamment pour le rapport C/S où au moins trois modes de distribution (distribution polymodale) peuvent être distingués dû probablement à un mélange de phase (C-A-S-H, fumée de silice, laitier...) : un premier mode autour de la valeur moyenne de 0.4, un deuxième autour de 0.7 et un troisième mode autour de 1.2. En effet, le laitier anhydre possède un rapport C/S d'environ 1.2, et la fumée de silice possède un rapport C/S qui peut être considéré comme nul. Les valeurs faibles du rapport C/S proviennent vraisemblablement d'un mélange de fumée de silice et d'autres phases.

Pour le rapport A/S, la distribution est moins dispersée et la valeur moyenne est d'environ 0.1 égale au rapport A/S initial du mélange.

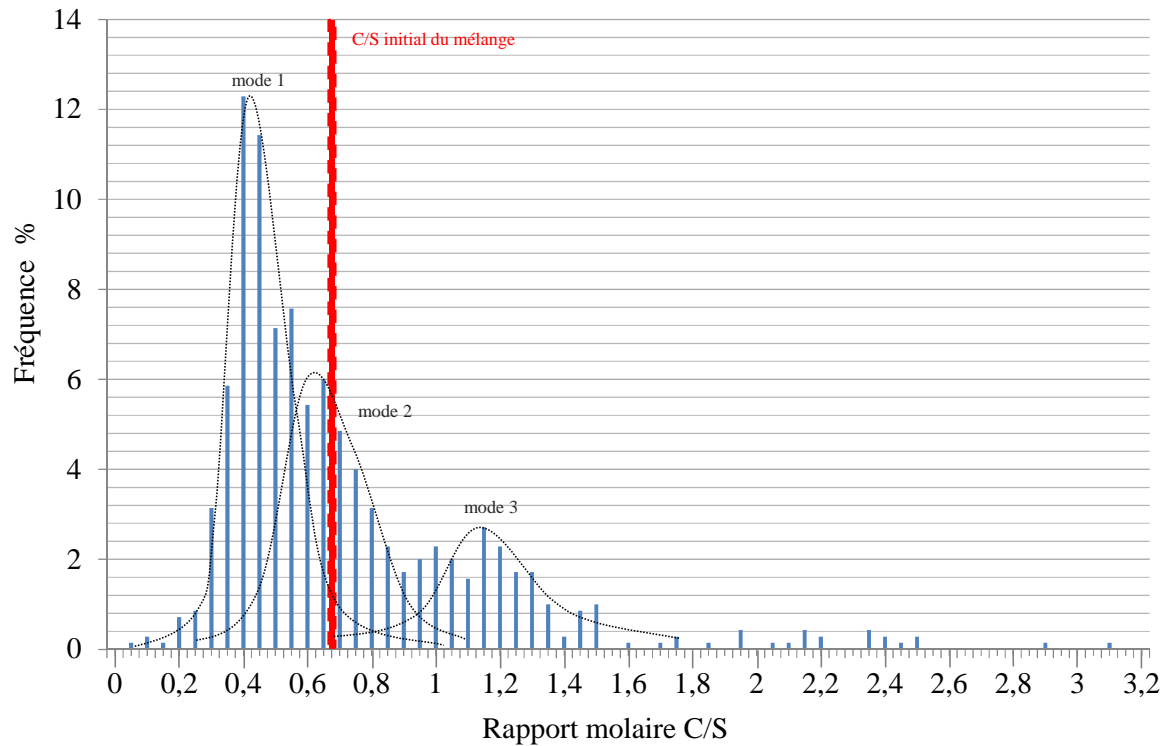


Figure 31: Distribution du rapport C/S de la pâte du liant T^L hydratée pendant 3 mois à 20°C

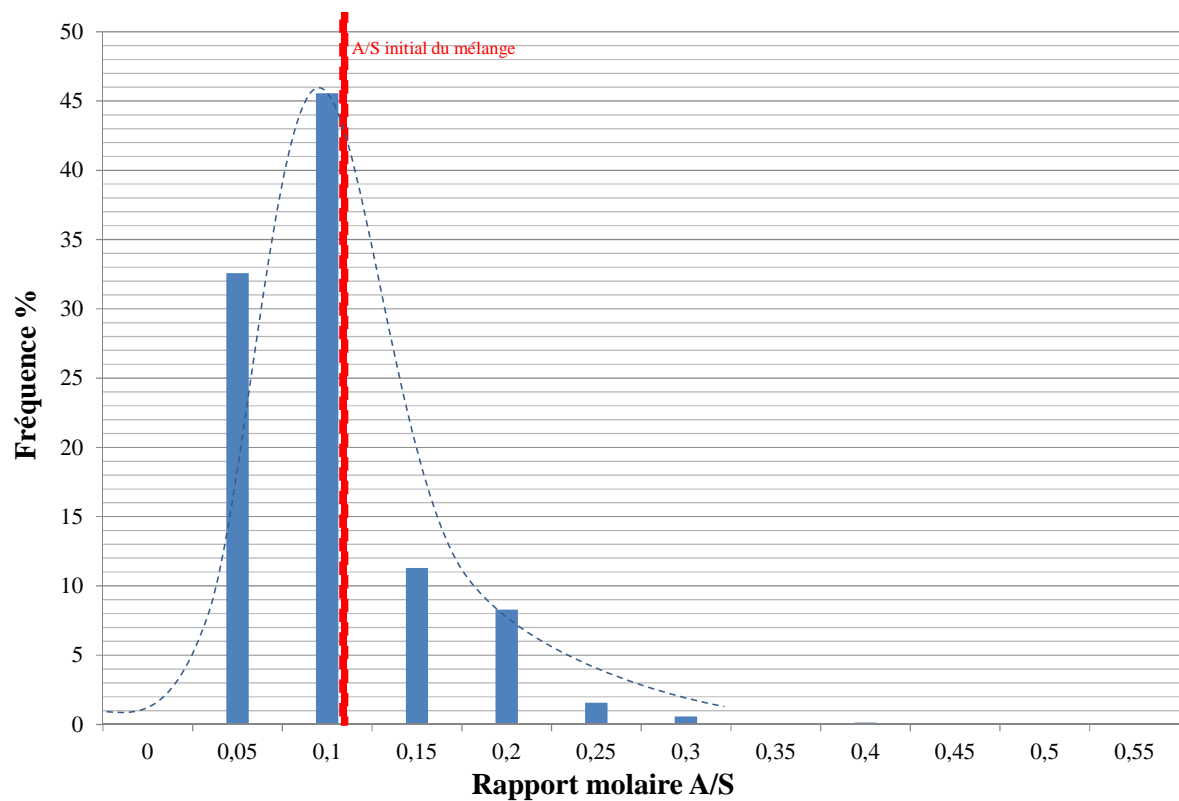


Figure 32: Distribution du rapport A/S de la pâte du liant T^L hydratée pendant 3 mois à 20°C

2.2.2. Mise en évidence de l'évolution chimique

La Figure 33 présente la distribution du rapport C/S pour la pâte T^L hydratée pendant 3, 6 et 9 mois à 20°C. La hauteur des pics autour des valeurs moyennes de 0.4 et 1.2 observés à 3 mois diminuent au cours du temps, alors que celle du pic situé autour de la valeur moyenne de 0.7 augmente. Ceci met en évidence une évolution chimique de la pâte vers un rapport C/S d'équilibre proche du rapport C/S initial du mélange. En effet, on note un changement dans la distribution du rapport C/S, qui passe progressivement d'une distribution polymodale à une distribution « unimodale » autour de la valeur moyenne de 0.7 à 9 mois. Ce changement de distribution du rapport C/S a déjà été observé par (Richardson et Groves, 1993) sur une pâte de ciment Portland. Ce resserrement de la distribution du rapport C/S suggère donc un avancement plus important des réactions du laitier et surtout de la fumée de silice. L'analyse thermique ayant mis en évidence une absence de la portlandite dans la pâte T^L dès 28 jours, on peut conclure de cette évolution chimique que la fumée de silice « s'hydrate » en puisant le calcium dans les C-S-H de rapport C/S élevé.

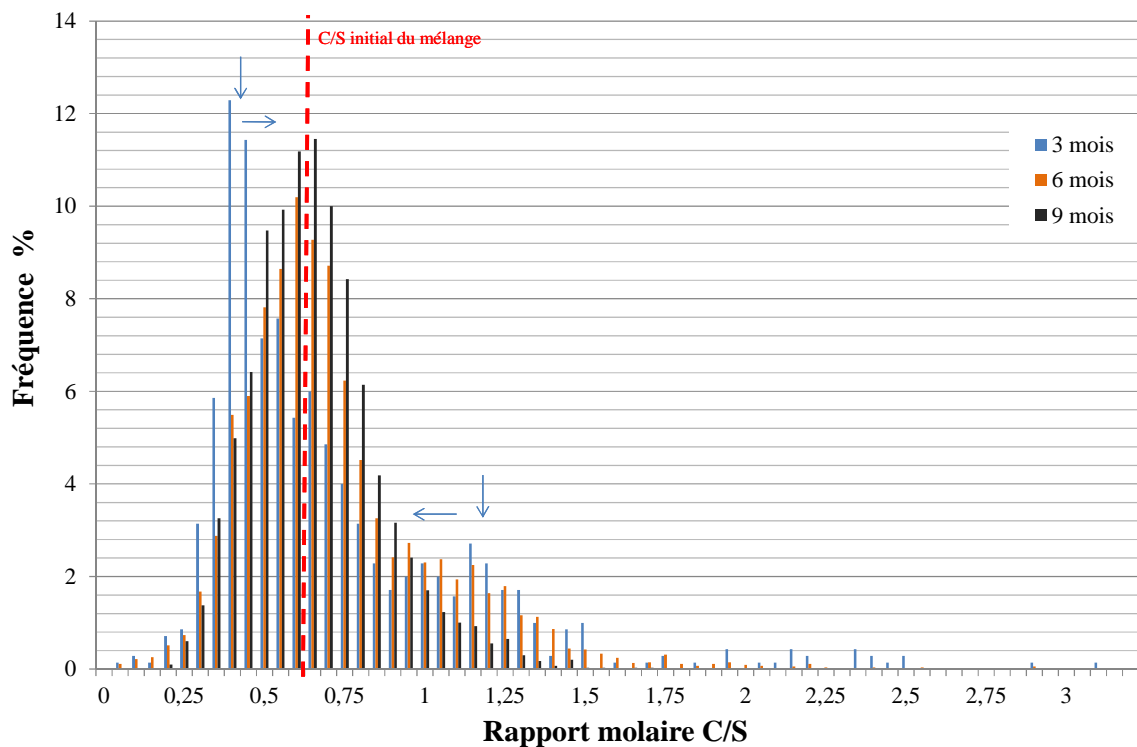


Figure 33: Distribution du rapport C/S de la pâte du liant T^L hydratée pendant 3 mois, 6 mois et 9 mois à 20°C

La comparaison de ces résultats pour des pâtes issues de la même gâchée permet donc de mettre en évidence une tendance globale d'évolution chimique vers le rapport C/S du mélange initial.

2.2.3. Effet de la température

L'augmentation de la température de cure de 20°C à 50°C (Figure 34) réduit la dispersion des résultats. On note ainsi un resserrement des distributions du rapport C/S, ce qui indique une bonne homogénéité des hydrates et une réactivité augmentée en température. La diminution des pics autour des valeurs moyenne de 0.4 et 1.2, observée dans le temps, est confirmée en température. Sachant que les réactions d'hydratation sont thermo-activées, ces observations suggère un avancement plus important de l'hydratation du laitier et de la fumée de silice à 50°C sous eau qu'à 20°C en conditions endogène, en considérant que le clinker a quasiment réagi en totalité (d'après les imageries MEB en annexe).

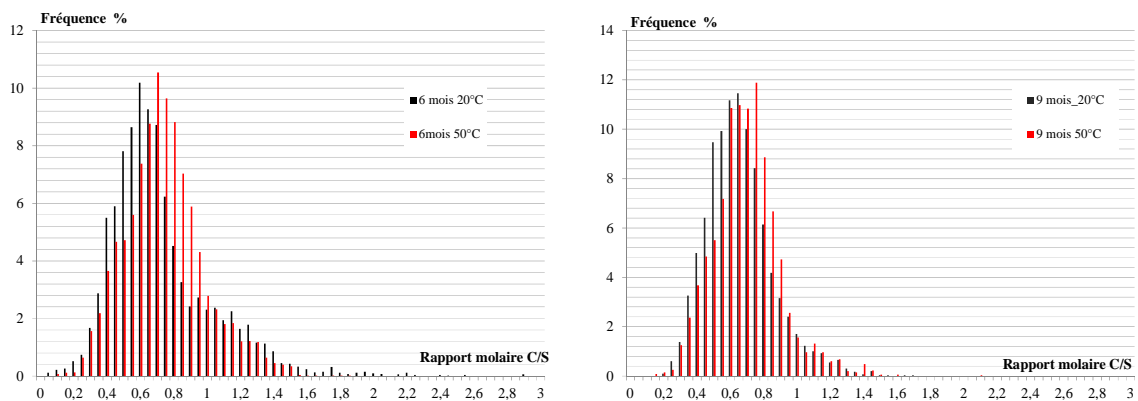


Figure 34: Comparaison des distributions du rapport C/S de la pâte du liant TL hydratée pendant 6 mois et 9 mois à 20°C et 50°C

Ces résultats confirment ceux obtenus lors des études antérieures (Codina, 2007 ; Bach, 2010). L'hydratation du liant T^L est très lente et reste incomplète à 9 mois en condition endogène (laitier anhydre résiduel et fort probablement de la fumée de silice anhydre en mélange submicronique avec les hydrates). Le rapport C/S de la pâte hydratée varie de 0.4 à 0.7 environ, et reste inférieur à celui observé sur un ciment Portland de référence, dont le rapport C/S varie de 1.2 à 2.3 (Richardson, 1999). Le resserrement de la distribution du rapport C/S dans le temps et en température laisse penser que les hydrates du liant bas-pH T^L tendent vers une valeur moyenne C/S autour de 0.7 à long-terme, proche de la valeur moyenne du mélange initial. Le modèle d'évolution chimique, présenté dans la deuxième partie de ce chapitre, doit permettre de modéliser l'évolution vers ce rapport C/S.

3. MODÈLE D'ÉVOLUTION CHIMIQUE

3.1. MÉCANISMES PRINCIPAUX

Les évolutions chimiques des matériaux cimentaires font intervenir, pour la plupart, des mécanismes de dissolution/précipitation. Ainsi, dans le cas de l'hydratation, les grains anhydres du ciment, initialement en suspension dans une eau chargée en ions, s'hydratent progressivement par suite de phénomènes de sur/sous saturation engendrant leur dissolution et la précipitation des hydrates, conformément à la théorie de Le Châtelier (Le Châtelier, 1900). Par ailleurs, lorsque le matériau cimentaire est placé au contact d'un milieu agressif, des transformations chimiques s'opèrent provoquant la dissolution et/ou la précipitation de phases solides. En effet, la pâte de ciment durcie contient dans sa porosité une solution interstitielle en équilibre avec les hydrates. Toute variation dans la composition de cette solution entraînerait une transformation dans la phase solide.

La stabilité des hydrates dans une pâte de ciment dépend donc des conditions dans lesquelles ils se trouvent. Elle peut être évaluée à partir d'une approche thermodynamique permettant de connaître les états d'équilibre à partir de l'analyse de la solubilité des phases solides (Lothenbach et al., 2011). Ces états d'équilibres sont représentés par des diagrammes de phases (considérant seulement l'aspect thermodynamique) permettant de connaître les phases stables d'un système dans un environnement donné.

Pour une pâte de ciment, l'équilibre chimique peut être simplifié en considérant que le système $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Le diagramme d'équilibre est alors représenté par l'évolution du rapport molaire C/S du solide en fonction de la concentration en calcium directement au contact (Fuji et Kondo, 1981 ; Adenot, 1992 ; Gérard, 1996 ; Taylor, 1997). Comme vu au chapitre I, trois domaines peuvent être distingués sur ce diagramme. Le premier domaine, entre 0 et 2 mmol/L environ, est caractérisé par une augmentation rapide du rapport C/S. Ce changement brutal dans le solide caractérise un point invariant où coexistent un gel de silice et des C-S-H de faible rapport C/S. Le deuxième domaine, entre 2 et 19 mmol/L, où le rapport C/S augmente lentement de 1 à 1.7 environ. On assiste alors à l'enrichissement en calcium des C-S-H (domaine des C-S-H). Dans le troisième domaine, entre 19 mmol/L et 22mmol/L, une augmentation brutale du rapport C/S caractérise l'existence de C-S-H, dont le rapport C/S est de 1.7-1.8, et de la portlandite.

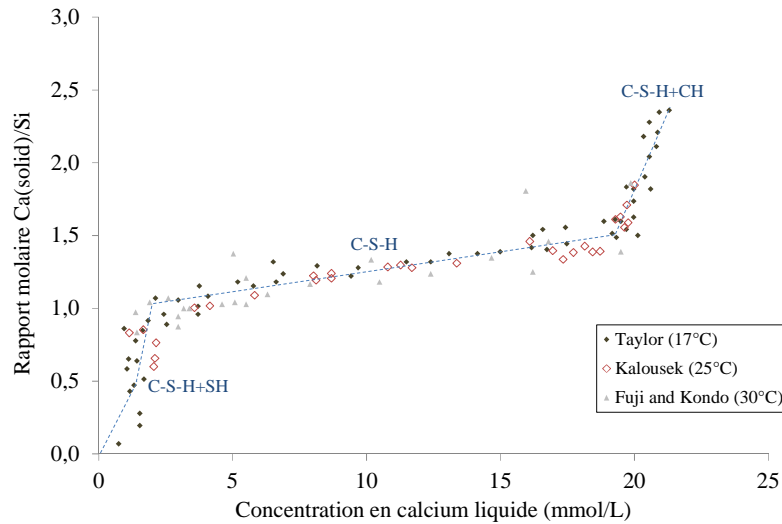
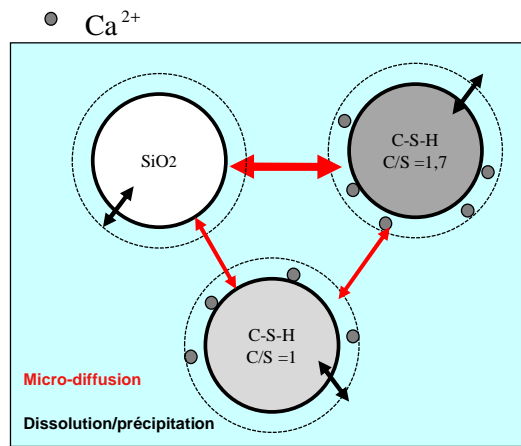


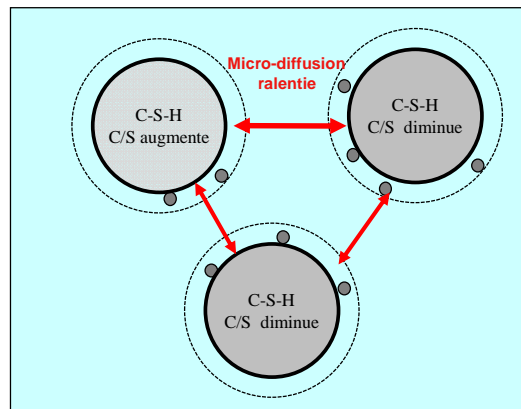
Figure 35: Equilibres chimiques dans le système $\text{CaO-Si}_2\text{-H}_2\text{O}$ à température ambiante (d'après les résultats de (Fuji et Kondo, 1981) et (Taylor, 1997))

Afin d'expliquer les mécanismes à la base de la modélisation de l'évolution chimique des liants bas-pH à long-terme, prenons, par exemple, trois phases solides : un C-S-H de rapport molaire C/S égal à 1.7, un C-S-H de rapport C/S égal à 1 et de la silice anhydre (Figure 36). Ces trois phases solides sont en équilibre local avec une concentration en calcium qui peut être déduite du diagramme d'équilibre. Selon la configuration donnée dans la Figure 36 (a), des gradients internes de concentration en calcium existent, provoquant une micro-diffusion du calcium des sites les plus concentrés vers les sites les moins concentrés. Afin de rétablir l'équilibre local, des réactions de dissolution/précipitation se produisent. La silice initialement anhydre réagit avec le calcium provenant des sites les plus concentrés (de rapports C/S élevés) pour produire des C-S-H de faible rapport C/S (Lothenbach et al., 2011) (Figure 36 (b)). Les C-S-H se décalcifient progressivement, et à long-terme, le système évolue vers un état d'équilibre caractérisé par des C-S-H de même rapport C/S ayant la même concentration locale en calcium (Figure 36 (c)).

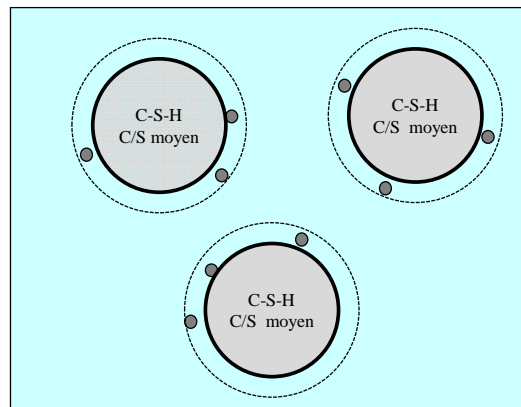
Ce sont ces évolutions du rapport C/S, mises en évidence dans la littérature et dans le programme expérimental, que le modèle devra être capable de simuler. L'état initial du modèle (Figure 36 (a)) est issu du modèle d'hydratation multiphasique (noté modèle d'hydratation « court-terme » dans la suite) qui fournit les quantités d'hydrates et leur stœchiométrie initiale. Le modèle à mettre en œuvre devra donc permettre de gérer les échanges de calcium conduisant progressivement à un état d'équilibre, et en particulier la cinétique de ces échanges (Figure 36 (c)).



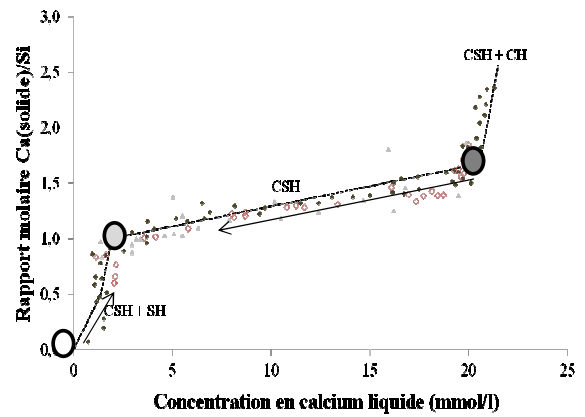
Court-terme



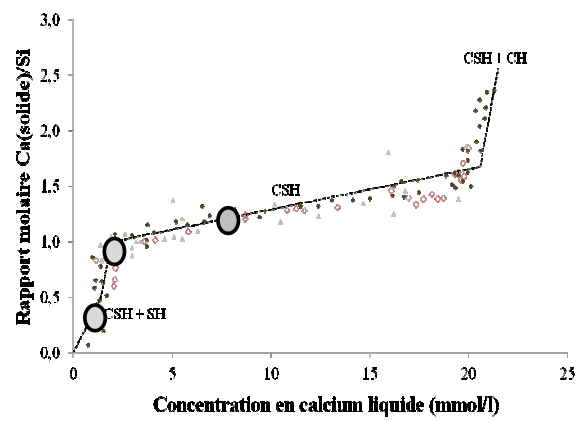
Moyen-terme



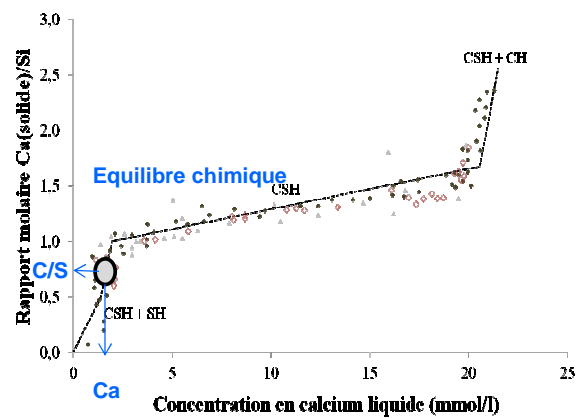
Long-terme



(a)



(b)



(c)

Figure 36: Mécanismes principaux : Evolution chimique vers un état d'équilibre à long-terme

3.2. EQUATIONS CONSTITUTIVES

3.2.1. Equation de conservation de la masse calcium

Le modèle considère que seulement le calcium en solution diffuse et peut décrire l'évolution chimique du matériau cimentaire lors d'un échange de calcium externe (décalcification) (Gérard, 1996 ; Mainguy et al., 2000 ; Gawin et al., 2009 ; Buffo-Lacarrière et Sellier, 2011) ou interne (échange de calcium entre les phases solides) (Figure 37).

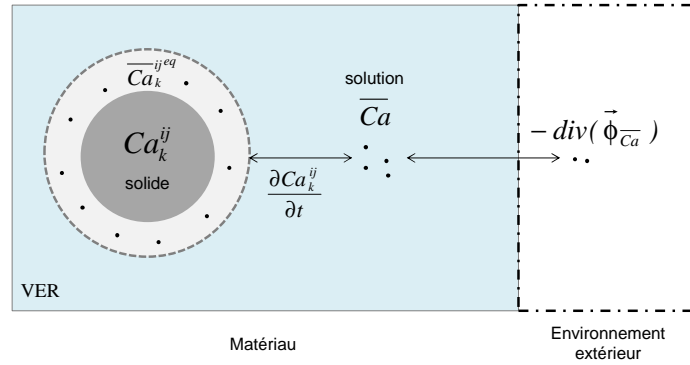


Figure 37: Schématisation des différents termes

Pour cela, l'équation de conservation de la masse calcium est adoptée :

$$\frac{\partial(w\overline{Ca})}{\partial t} = -div(\vec{\phi}_{\overline{Ca}}) + S_{Ca} \quad (II-1)$$

Où : t est le temps, \overline{Ca} est la concentration en calcium dans la solution (mol/m³ de solution), w est la teneur en eau. $\vec{\phi}_{\overline{Ca}}$ est le flux de calcium (dans le cas d'un gradient de concentration au niveau macroscopique).

Le terme source S_{Ca} décrit les échanges internes en calcium. Il traduit l'apport de calcium dans la phase liquide par dissolution du calcium contenu dans les phases solides et l'apport de calcium dans les phases solides par précipitation du calcium en phase aqueuse. L'équation suivante permet de gérer ces échanges de calcium :

$$S_{Ca} = -\sum_{ij,k} \frac{\partial Ca_k^{ij}}{\partial t} \quad (II-2)$$

Où : Ca_k^{ij} est la concentration en calcium solide dans la phase solide k (mol/m³ de matériau).

Le système de notation est le suivant (détaillé en Annexe 1) :

- i (= clinker, FS ou laitier) permet de savoir de quel type d'anhydre provient le calcium,
- j permet de savoir si, à 28 jours, ce calcium s'est déjà hydraté ou pas,
- k permet de savoir le type de phase fixant le calcium (phase siliceuse telle que les C-S-H ou alumineuse).

Pour illustrer cette notation, on donne quelques exemples :

- $Ca_S^{clinker,hyd}$ correspond au C-S-H du clinker présents à 28 jours,
- $Ca_S^{clinker,anh}$ correspond à la silice du clinker non hydratée à 28 jours ,
- $Ca_{A+F}^{clinker,hyd}$ correspond aux phases aluminates du clinker (AFm, hexahydrates ou AFt) présents à 28 jours.

3.2.2. Equation de cinétique locale

La dissolution du calcium d'une phase solide se produit lorsque la concentration en calcium en solution est inférieure à la concentration à l'équilibre (diagramme d'équilibre), et l'apport de calcium dans la phase solide par précipitation du calcium liquide se produit lorsque la concentration de calcium en solution est supérieure à la concentration à l'équilibre. Pour que ces réactions de dissolution/précipitation se produisent, il faut que le calcium diffuse des sites les plus concentrées vers les sites les moins concentrées (au niveau microscopique).

La cinétique des réactions de dissolution/précipitation dépend donc, non seulement de l'écart à l'équilibre, mais aussi de la vitesse de diffusion du calcium dans le matériau à l'échelle microscopique. Pour prendre en compte ces considérations, l'équation suivante traduisant la cinétique de dissolution/précipitation est choisie :

$$\frac{\partial Ca_k^{ij}}{\partial t} = \frac{I}{\tau_k^{ij}} \left(\overline{Ca} - \overline{Ca}_k^{ij^{eq}} \right) \quad (II-3)$$

Où : $\overline{Ca}_k^{ij^{eq}}$ est la concentration en calcium à l'équilibre qui peut être déterminée grâce au diagramme d'équilibre (Figure 35)

La fonction τ_k^{ij} traduit le retard des réactions de dissolution/précipitation dû à la diffusion du calcium à une échelle « locale ». Elle est définie comme suit :

$$\tau_k^{ij} = \tau_{ref} \cdot f^i \left(\frac{C}{S} \right) \cdot g(w) \cdot h(T) \quad (II-4)$$

Dans cette équation, τ_{ref} est un temps caractéristique de référence.

La fonction f décrit l'« accessibilité » du composé à l'eau qui aura une influence sur la cinétique des réactions de dissolution/précipitation. En effet, cette accessibilité est modifiée par la formation d'une nouvelle couche d'hydrates entourant les grains anhydres (Figure 38). Pour les hydrates (présents à 28 jours), cette nouvelle couche ne modifie pas leur accessibilité initiale, la fonction f reste donc égale à 1. Par contre, pour les anhydres (clinker et laitier), cette fonction, initialement égale à 1, augmente progressivement, car la nouvelle couche crée à leur surface réduit leur accessibilité (Figure 38). Les réactions de dissolution/précipitations des anhydres sont donc retardées par l'effet de cette nouvelle couche. Pour la fumée de silice, la fonction f est toujours égale à 1. Ce choix peut être justifié par le fait que la fumée de silice, lorsqu'elle est bien dispersée, est supposée toujours accessible du fait de sa grande finesse (surface spécifique bien plus grande que les autres anhydres).

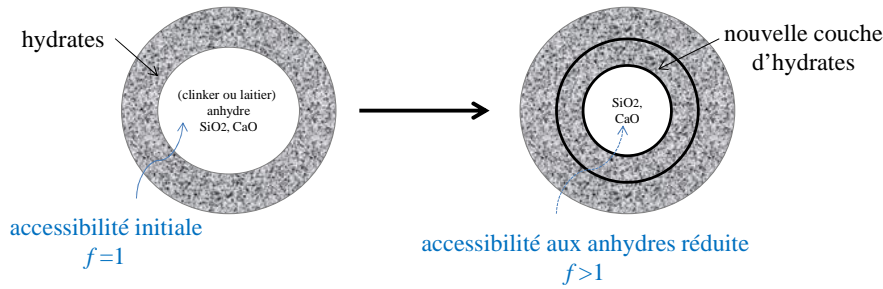


Figure 38: Effet de la création d'une nouvelle couche d'hydrates sur l'accessibilité aux anhydres (clinker et laitier)

Pour traduire la création de cette nouvelle couche d'hydrates (formation de C-S-H), on considère que la fonction f évolue en fonction du rapport C/S de la silice non-hydratée à 28 jours :

$$f^i \left(\frac{C}{S} \right) = \exp \left(k_0^i \times \int \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{C}{S} \right)^{ianh} dt \right) \quad (II-5)$$

Dans cette fonction, k_0^i est un paramètre de calage pour chaque phase anhydre du liant (clinker, laitier). Nous verrons la méthode de calage de ce paramètre dans les applications. L'allure de la fonction f pour le clinker est présentée dans la Figure 39.

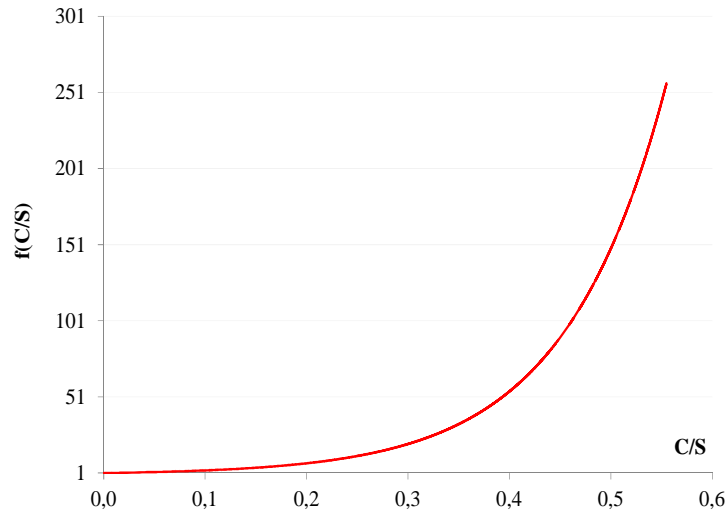


Figure 39: Allure de la fonction f pour le clinker calibrée sur le liant T^L

La fonction g de l'équation II-4 rend compte du fait que lorsque la teneur en eau w diminue, la cinétique des réactions de dissolution/précipitation diminue aussi. Pour cela, l'expression suivante est retenue :

$$g(w) = \frac{w_{ref}}{w} \quad (\text{II-6})$$

Cette fonction ne contient pas de paramètre, car c'est τ_{ref} qui permet d'ajuster la vitesse pour une teneur en eau de référence w_{ref} (correspondant à la teneur en eau issu du modèle d'hydratation « court-terme »). La Figure 40 illustre l'évolution de la fonction g .

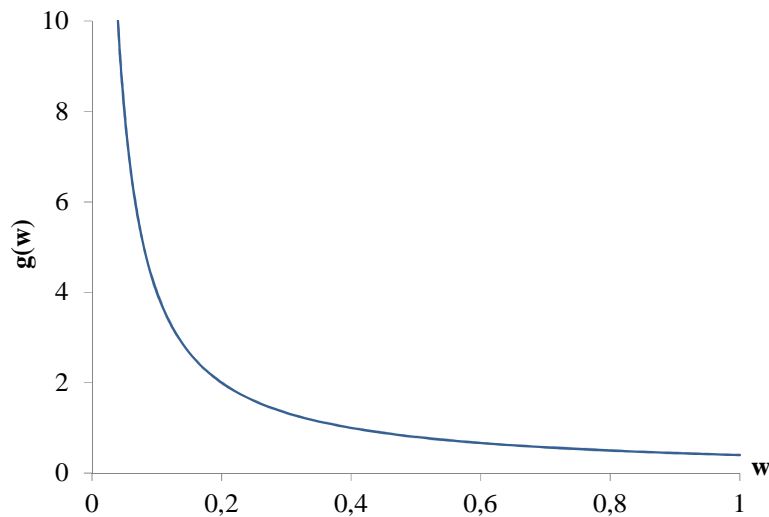


Figure 40: Allure de la fonction g

La température a un double effet sur les réactions de dissolution/précipitation. Le premier effet correspond au déplacement de la courbe d'équilibre dû à la solubilité rétrograde des hydrates

(portlandite et C-S-H) (Dickson et al., 2004 ; Peycelon et al., 2006). Le deuxième effet réside dans la thermo-activation de la diffusion des espèces ioniques. Cette dépendance à la température de la diffusion des espèces ioniques peut être décrite par une loi d'Arrhénius, comme cela a été proposé et validé expérimentalement par (Peycelon et al., 2006), avec une énergie d'activation E_d^a de 44kJ/mol. La fonction h (Figure 41) rend donc compte de l'effet de la température sur la cinétique des réactions de dissolution/ précipitation (l'effet de la température sur la solubilité des hydrates n'est pas pris en compte) :

$$h(T) = \exp\left(\frac{E_d^a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (\text{II-7})$$

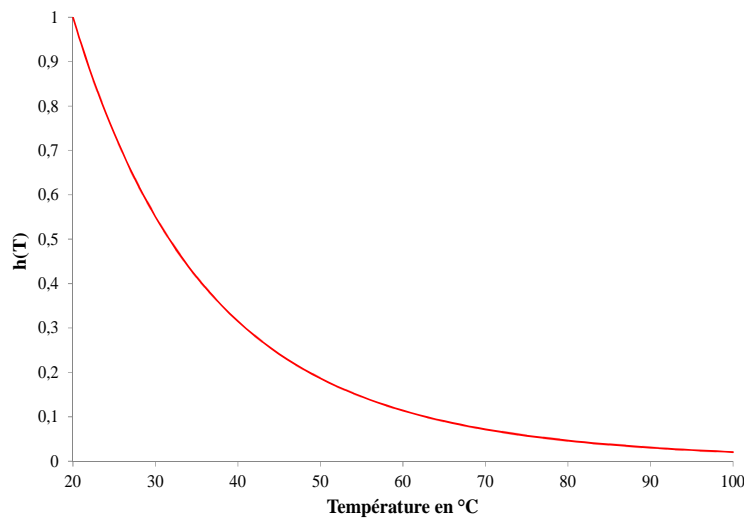


Figure 41: Allure de la fonction h

Ainsi, quand la température augmente, la fonction h diminue, et par conséquent la fonction τ_k^{ij} diminue aussi, ce qui signifie que la cinétique d'échange augmente.

Au final, le modèle est capable de décrire l'enrichissement ou l'appauvrissement en calcium de chacun des hydrates présents à 28 jours. Sa formulation reste relativement simple, y compris pour des applications structurales, puisqu'il ne comporte qu'une seule équation de conservation spatio-temporelle, et une seule variable d'état (concentration en calcium liquide). Les autres paramètres sont gérés par une équation de cinétique locale et sont donc assimilables à des variables internes.

Dans la suite, nous présentons la mise en œuvre de ce modèle pour simuler l'évolution chimique des liants bas-pH B⁴⁰ et T^L à long terme.

3.3. DETERMINATION DES PARAMETRES DU MODELE

Le calage de la constante k_0^i (Eq II-5) et du temps caractéristique τ_{ref} (Eq II-4) est effectué de façon à respecter deux contraintes : la continuité de la cinétique d'hydratation à 28 jours et l'évolution de la concentration en calcium liquide. Comme nous allons le voir dans le chapitre III, un nouveau degré d'hydratation moyen a été défini. Ce degré d'hydratation moyen est calculé avec le modèle d'hydratation « court-terme » jusqu'à 28 jours, puis avec le modèle d'évolution chimique « long-terme » au-delà de 28 jours. La cinétique d'hydratation à court-terme étant validée par le dégagement de chaleur issu de l'essai Langavant (et par des mesures thermiques de portlandite jusqu'à 28 jours), le calage doit donc respecter la continuité de la cinétique d'hydratation à 28 jours, comme illustré sur la Figure 42. Cette continuité est notamment gérée par τ_{ref} qui pilote la cinétique initiale des échanges (pour une teneur en eau et une température données). Lorsque les échanges se poursuivent, la constante k_0^i de la fonction f permet de réduire la cinétique de façon à respecter l'évolution de la concentration en calcium liquide.

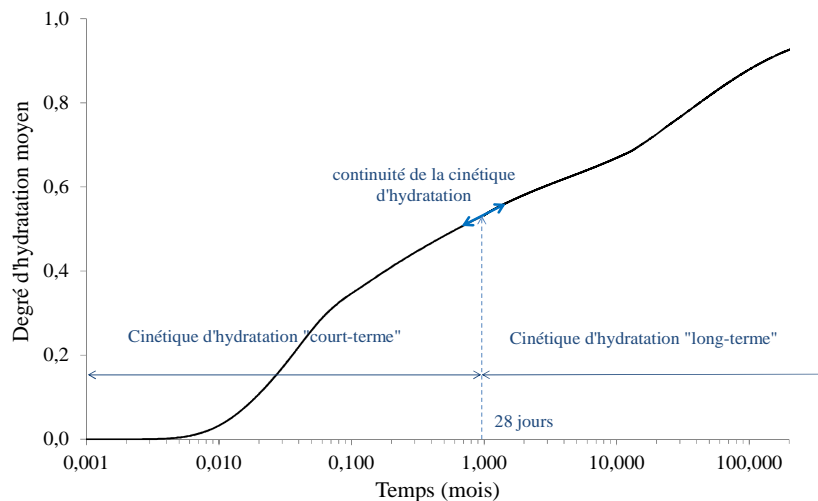


Figure 42: Continuité de la cinétique d'hydratation à 28 jours

4. MISE EN ŒUVRE DU MODÈLE

Si l'on s'affranchit des échanges avec le milieu extérieur (système fermé), les équations pourront être résolues par différences finies, ce qui facilite leur utilisation dans un code ou un tableur. Si, par contre, le modèle est utilisé en contexte d'échanges avec l'extérieur (système ouvert), la partie spatiale doit être résolue par un code éléments finis (par exemple en s'appuyant sur une analogie thermique avec source).

4.1. APPLICATION POUR LE LIANT BAS-PH B⁴⁰

4.1.1. Simulation de l'évolution chimique au cours de l'hydratation à court-terme

Le liant B⁴⁰ est composé de 60% de CEM I et de 40% de fumée de silice. Le modèle d'hydratation multiphasique (Buffo-Lacarrière et al., 2007) a été utilisé pour prédire le développement de l'hydratation à 28 jours. Ce modèle nécessite des données d'entrée présentées dans le Tableau 10.

Tableau 10: Donnée d'entrée du modèle d'hydratation

Données d'entrée	Méthode de détermination
Dosage des constituants	Formulation
Composition chimique	Fiche technique
Masse volumique	Fiche technique
$E_a / R, Q_{th}^T$	Calculs, littérature
k, r_k, n	Calage sur essai Langavant

La composition chimique du ciment et de la fumée de silice est présentée dans le Tableau 11.

Tableau 11: Composition chimique des constituants du liant B⁴⁰

composition chimique (% massique)	CEM I	Fumée de silice
CaO	67,3	0,5
SiO ₂	22,1	95
Al ₂ O ₃	3,19	<0,20
Fe ₂ O ₃	2,27	0,1
MgO	0,6	<0,20
MnO	<0,02	0,02
Na ₂ O	<0,20	<0,20
K ₂ O	<0,05	0,34
TiO ₂	0,18	<0,05
P ₂ O ₅	0,24	0,09
Sulfures	<0,10	<0,10
Sulfates	2,37	0,24
Perte au feu (1000°C)	1,64	2,21
surface spécifique m ² /g	0,35	22

Les autres paramètres (masses volumiques, énergies d'activation...) sont soit calculés directement (à partir de la composition chimique), soit issus de la littérature scientifique. Le Tableau 12 présente les valeurs de ces paramètres.

Tableau 12: Données d'entrée du modèle d'hydratation "court-terme"

	CEM I	Fumée de silice
ρ (kg/L)	3,2	2,9
E_a / R (K ⁻¹)	4578	11400
Q_{th}^T (J/g)	457,3	860

Les paramètres (k , r_k et n) propres à chaque constituant anhydre (CEM I et FS) ont été déterminés respectivement par calage sur la courbe de dégagement de chaleur issu d'un essai de calorimétrie Langavant réalisé avec un mortier normalisé à base de CEM I et sur un autre essai réalisé avec un mortier normalisé à base d'un liant contenant le ciment CEM I et la fumée de silice (les paramètres du clinker étant connus). La Figure 43 permet de juger de la qualité du calage du modèle d'hydratation.

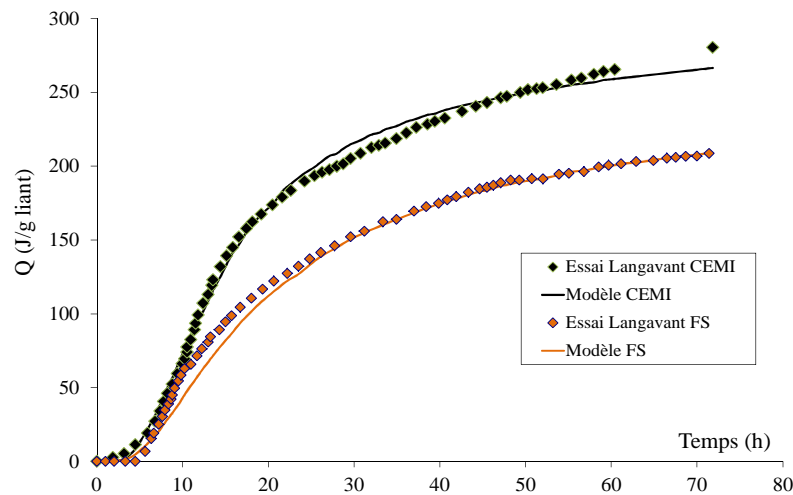


Figure 43: Validation de la cinétique d'hydratation sur un essai calorimétrique Langavant

Le Tableau 13 présente le jeu de paramètre déterminé par calage.

Tableau 13: Valeurs des paramètres de calage

Paramètre	CEMI	Fumée de silice
r_k	0,850	0,512
n	0,305	0,133
k	8,200	0,021

La Figure 44 présente l'évolution des degrés d'hydratation de chaque phase anhydre du liant B⁴⁰. On constate que la cinétique d'hydratation est fortement ralentie après 28 jours. Aucune évolution significative n'est observée donc à long-terme, notamment pour la fumée de silice dont le degré d'hydratation stagne à environ 0,25 après 28 jours.

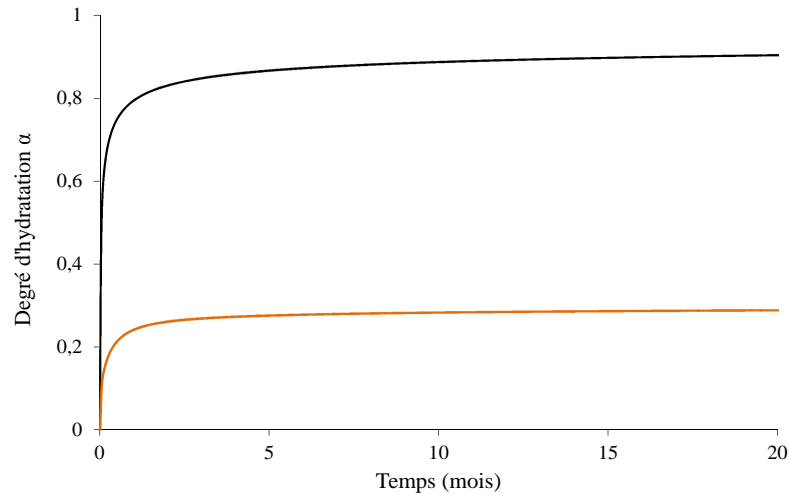


Figure 44: Evolution des degrés d'hydratation de chaque phase anhydre

La composition minéralogique donnée par le modèle d'hydratation à 28 jours est présentée dans le Tableau 14. L'hydratation du clinker (CEM I) produit des C-S-H avec un rapport C/S de 1.7, des aluminates de calcium (AFm, AFt, ...) et de la portlandite qui est consommée, à court-terme, par la réaction pouzzolanique pour former des C-S-H avec un rapport C/S de 1.15. Toutefois, la quantité de portlandite produite est insuffisante pour hydrater toute la fumée de silice qui n'a réagi qu'à 25%, alors que plus de 80% du clinker s'est hydraté. Une grande quantité de fumée de silice reste donc anhydre. À long-terme, cette fumée de silice résiduelle va réagir progressivement avec les C-S-H pour former des C-S-H de faible rapport C/S (<1) (modèle d'évolution chimique).

Tableau 14: Composition minéralogique donnée par le modèle d'hydratation « court-terme » à 28 jours

Phase solide	CEMI anhydre		CSH (C/S=1,7)	CH	Aluminates de calcium	FS anhydre	CSH (C/S=1,15)
Quantité (mol/m ³ de pâte)	C 1101	S 338	2207	22	175 (AFm) 99 (Hexa)	5176	2112

En effet, le modèle d'hydratation « court-terme » a été développé pour des applications au jeune âge, et conduit à une stabilisation assez rapide des réactions du fait de la stœchiométrie fixe des hydrates formés (pas de possibilité pour la fumée de silice de « puiser » le calcium dans les hydrates par exemple). Nous allons donc partir de la composition minéralogique donnée dans le Tableau 14 et appliquer maintenant le modèle d'évolution chimique « long-terme » permettant de faire réagir la silice résiduelle pour former d'autres hydrates.

4.1.2. Simulation de l'évolution chimique au cours de l'hydratation à long-terme

L'instant de passage du modèle d'hydratation au modèle d'évolution chimique est fixé à 28 jours (le temps initial du modèle d'évolution chimique correspond donc à 28j). Ce choix peut être justifié par le fait que les degrés d'hydratation calculés par le modèle d'hydratation « court-terme » n'évoluent quasiment plus à partir de cette date.

Les données d'entrée du modèle d'évolution chimique « long-terme » sont fournies par le modèle d'hydratation « court-terme ». Il s'agit de la composition minéralogique (à 28j), présentée dans le système de notation adopté (Annexe A) (Tableau 15) et de la teneur en eau w ($0,41 \text{ m}^3 \text{ eau/m}^3 \text{ de pâte}$). À ces données, il faut ajouter la concentration en calcium à l'équilibre de chaque composé.

Tableau 15: Composition minéralogique donnée par le modèle d'hydratation ($\text{mol/m}^3 \text{ de pâte}$)

i k \ j	Clinker		Fumée de silice	
	anhydre	hydrate	anhydre	hydrate
C	1101 ("CaO")	22 (CH)	-	-
S	338 ("SiO ₂ ")	2207 (C _{1,7} SH _{2,1})	5176 ("SiO ₂ ")	2112 (C _{1,15} SH _{1,1})
A+F	-	175 (AFm) 99 (Hexa)	-	-

Comme la concentration en silice dans la phase solide est constante, la relation entre le calcium solide et le calcium dans la solution découle de la courbe d'équilibre. La dissolution du calcium anhydre du clinker et la portlandite survient lorsque la concentration en calcium est inférieure à 22 mmol/L (Tableau 16). Pour les aluminates issus de l'hydratation du clinker, le domaine d'équilibre est pris pour une concentration en calcium en phase aqueuse entre 19 et 2 mmol/L (Diagramme d'équilibre linéaire) (Tableau 16). Le domaine d'équilibre des phases siliceuses est entre 19 et 0 mmol/L (Tableau 17 et Figure 35). Dans le modèle d'évolution chimique proposé, les phases siliceuses correspondent au C-S-H formés par l'hydratation « court-terme » (28 jours), et aux nouveaux C-S-H formés par la calcification de la silice non-hydratée à 28 jours. Le calcium solide dans ces phases siliceuses sera donc obtenu en multipliant la quantité de silice (dans $1 \text{ m}^3 \text{ de pâte}$) par le rapport C/S (Tableau 17).

Tableau 16: Quantité de calcium solide (mol/m³ de pâte) dans le calcium anhydre du clinker, dans la portlandite et dans les aluminates en fonction de Ca_{eq}

Ca_{eq} (mmol/L)	Calcium solide du clinker anhydre et de la portlandite	Calcium solide des aluminates
0	0	0
2	0	0
19	0	997
22	1123	997

Tableau 17: Quantité de calcium solide (mol/m³ de pâte) dans les phases siliceuses en fonction de Ca_{eq}

Ca_{eq} (mmol/L)	C/S	Calcium solide dans les C-S-H issus de l'hydratation du clinker à 28j	Calcium solide dans les C-S-H issus de la silice du clinker non hydratée à 28j	Calcium solide dans les C-S-H issus de l'hydratation de FS à 28j	Calcium solide dans les C-S-H issus de la silice de FS non hydratée à 28j
0	0	0	0	0	0
1,5	0,5	1104	169	1056	2588
2	1,0	2207	337	2112	5176
19	1,7	3752	575	3590	8799

Selon le diagramme d'équilibre, la composition minéralogique donnée par le modèle d'hydratation « court-terme » est donc en déséquilibre chimique. Il existe des gradients internes de concentration en calcium (Figure 45 (a)) qui vont provoquer une microdiffusion du calcium et des réactions de dissolution/précipitation pour atteindre un état d'équilibre à long-terme (Figure 45 (c)).

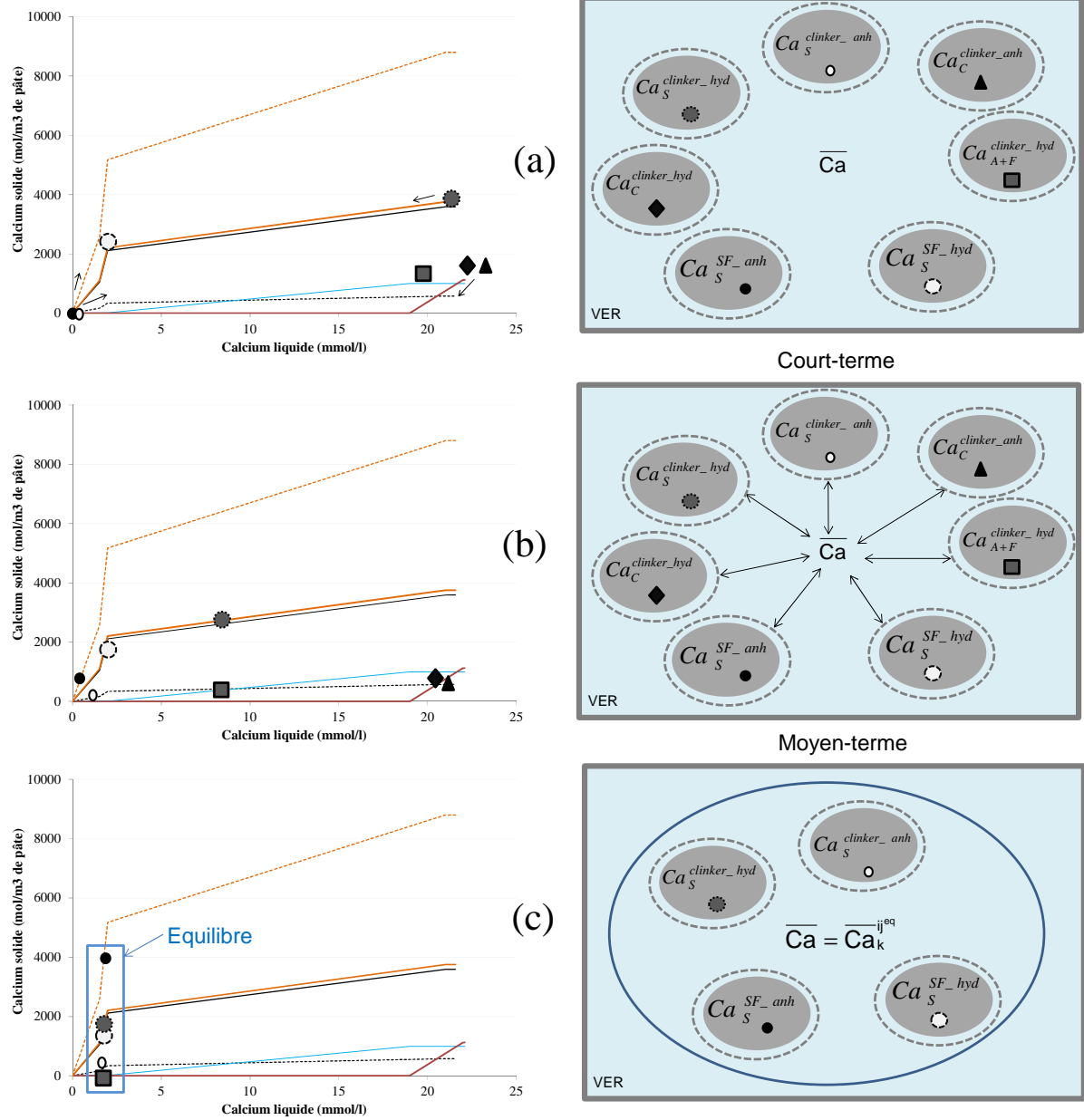


Figure 45: Illustration des échanges internes de calcium entre les différents composés

La Figure 46 présente l'évolution de la concentration en calcium dans la solution. La concentration en calcium diminue progressivement et se stabilisent à une valeur de 1.8 mmol/L à l'équilibre. Les mesures de concentration en calcium liquide réalisées par (Bach, 2010), associées à la condition de continuité de cinétique avec le modèle d'hydratation « court-terme », nous ont permis de caler les valeurs de τ_{ref} et $k_0^{clinker}$. Le Tableau 18 présente les valeurs de ces paramètres.

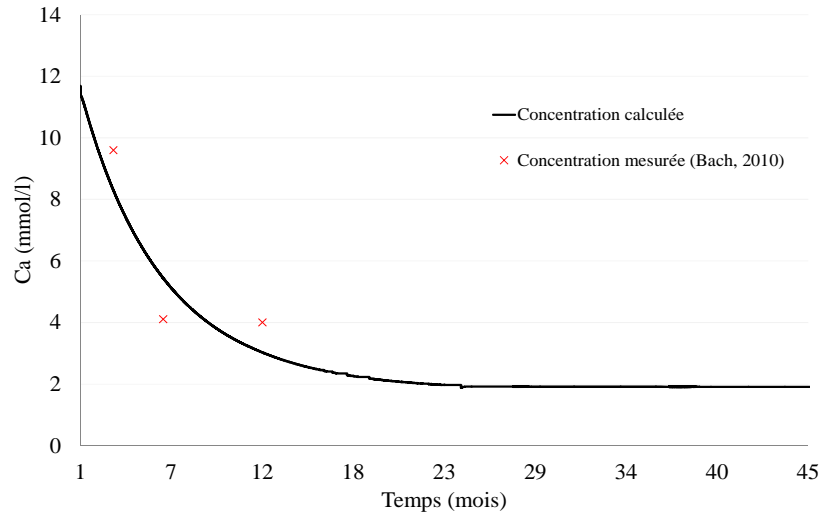


Figure 46: Evolution de la concentration en calcium

Tableau 18: Paramètres du modèle déterminés pour le liant B^{40}

τ_{ref}	k_0 (clinker)
11 heures	10

La dissolution du calcium solide des aluminates et des anhydres est présentée dans la Figure 47. La cinétique de dissolution du calcium anhydre du clinker diminue au cours du temps, car l'accessibilité de l'eau est réduite par la couche d'hydrates formée à leur surface, conformément aux effets de la fonction f . La cinétique de dissolution est donc gouvernée par la diffusion de l'eau à travers cette couche d'hydrates en surface des grains anhydres, c'est pourquoi la dissolution du calcium anhydre est beaucoup plus lente que celle des aluminates (pour lesquels f reste égale à 1).

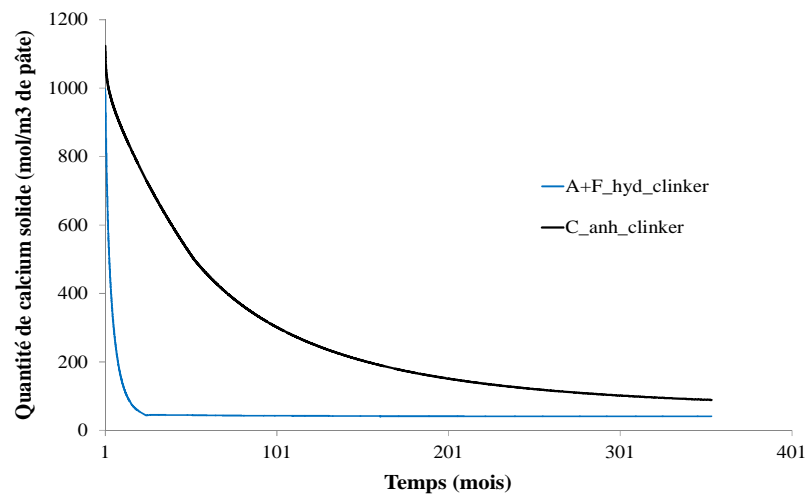


Figure 47: Dissolution du calcium solide des aluminates et du calcium anhydre du clinker

Le calcium, libéré par la dissolution des aluminates et du calcium anhydre, est fixé par les phases siliceuses. Vu que la concentration en silice dans la phase solide est constante, l'évolution du rapport C/S permet de mieux visualiser la calcification de la silice anhydre du clinker et de la fumée de silice, et la décalcification des C-S-H (issus de l'hydratation « court-terme » du clinker et de la fumée de silice) (Figure 48). La cinétique de calcification de la silice anhydre (non-hydratée à 28 jours) du clinker est rapide dans les premiers mois, mais devient lente à long-terme conformément aux effets de la fonction f (réduction de l'accessibilité).

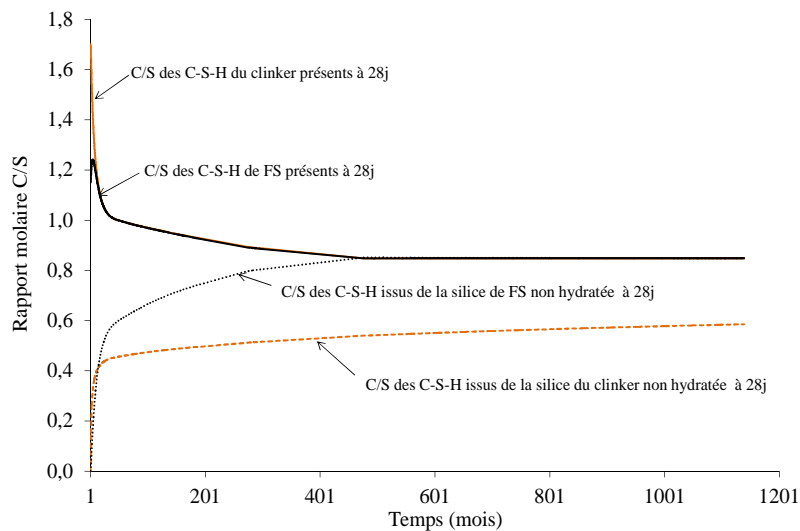


Figure 48: Evolution du rapport C/S des phases siliceuses

Nous pouvons remarquer que le modèle fait converger le rapport C/S des phases siliceuses (C-S-H) vers le rapport C/S moyen du mélange initial, qui est de 0.85 similaire à celui trouvé par (Bach, 2010). Il prédit, par ailleurs, une hydratation lente, par augmentation du rapport C/S, de la silice non hydratée à 28 jours.

4.2. APPLICATION POUR LE LIANT BAS-PH T^L

4.2.1. Simulation de l'évolution chimique au cours de l'hydratation à court-terme

Comme expliqué précédemment, la prédiction de l'évolution chimique au cours de l'hydratation à court-terme se fait en utilisant le modèle d'hydratation de (Buffo-Lacarrrière, 2007 ; Kolani, 2012).

Le liant T^L est composé de 20% de CEM I, 32,5% de fumée de silice et de 47,5% de laitier. La composition chimique des constituants du liant est présentée dans le Tableau 9. La détermination des paramètres (r_k , n et k), du modèle d'hydratation « court-terme », de chaque composé anhydre se fait par calage sur les résultats d'essais de calorimétrie Langavant réalisés sur des mortiers à base de CEM I, d'un binaire CEM I et fumée de silice, d'un binaire CEM I et laitier, et du ternaire T^L.

Les données d'entrée du modèle d'hydratation « court-terme » sont rassemblées dans le Tableau 19.

Tableau 19: Données d'entrée du modèle d'hydratation "court-terme"

Paramètre	CEMI	Fumée de silice	Laitier
r_k	0,850	0,512	0,800
n	0,305	0,133	0,300
k	8,200	0,021	0,500
ρ (kg/l)	3,2	2,9	2,9
E_a / R (K-1)	4578	11400	7000
Q_{th}^T (J/g)	457,3	860	460

Il faut noter que, l'essai Langavant, n'est pertinent que lorsque les déperditions thermiques sont négligeables par rapport à la chaleur d'hydratation dégagée. Au-delà de 5 jours, l'essai perd donc de sa pertinence et un essai de calorimétrie isotherme serait plus adapté. La Figure 49 présente la validation de la cinétique d'hydratation du liant T^L et d'un ciment de référence à base de CEM I à travers les courbes de dégagement de chaleur en conditions semi-adiabatiques. On peut noter que la cinétique d'hydratation du liant T^L est très lente comparée à celle du témoin à base de CEM I.

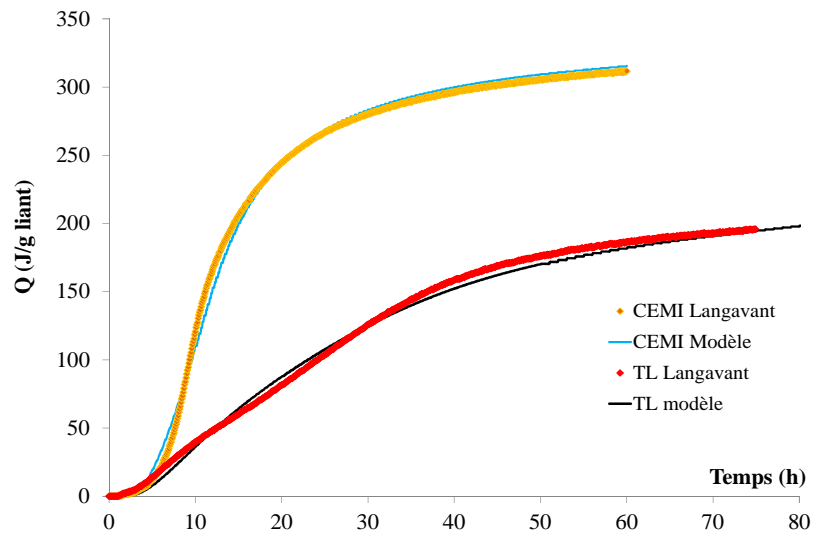


Figure 49 : Validation de la cinétique d'hydratation du liant T^L et d'un ciment de référence à base de CEM I

La Figure 50 présente l'évolution du degré d'hydratation de chaque constituant anhydre du liant obtenu avec le modèle d'hydratation « court-terme ». On peut remarquer qu'environ 90% du CEM I s'est hydraté à 28 jours. Par contre, seulement 12% de fumée de silice a réagi et sa réaction est fortement ralentie, voire arrêtée. En effet, comme pour le binaire B^{40} , l'avancement de la réaction pouzzolanique de la fumée de silice est tributaire de la quantité de portlandite disponible et produite par l'hydratation du clinker. Le liant T^L , dont le pourcentage en CEM I est faible (20%), produit une faible quantité de portlandite rapidement consommée, en partie, par la fumée de silice. En revanche, le

laitier, qui possède un pouvoir hydraulique latent, continue à s'hydrater en puisant le calcium dans ces propres anhydres.

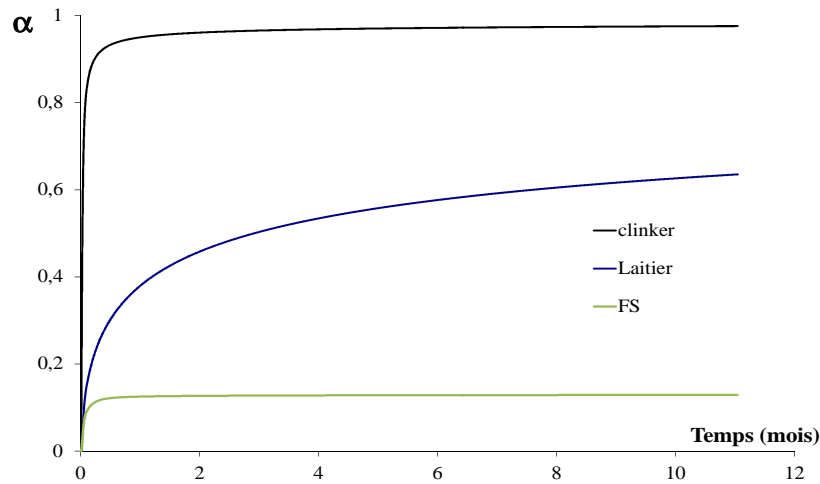


Figure 50 : Degrés d'hydratation de chaque constituant du liant T^L

La Figure 51 présente l'évolution de la teneur en portlandite prédite par le modèle d'hydratation « court-terme ». On peut remarquer que la teneur en portlandite diminue au cours du temps, suite au développement de la réaction pouzzolanique des additions. Au-delà de 28 jours, la portlandite n'est plus présente dans la pâte hydratée du liant T^L . Ceci rejoint les observations de Codina (2007), Bach (2010) et Leung Pah Hang et al. (2013), qui n'ont pas détecté cette phase au-delà de 28 jours. L'absence de la portlandite conduit à l'arrêt de la réaction pouzzolanique (dans le modèle d'hydratation « court-terme »). On peut noter que le modèle d'hydratation « court-terme » donne des résultats satisfaisants jusqu'à 28 jours, ce qui permet de valider la cinétique d'hydratation à court-terme (jusqu'à 28 jours).

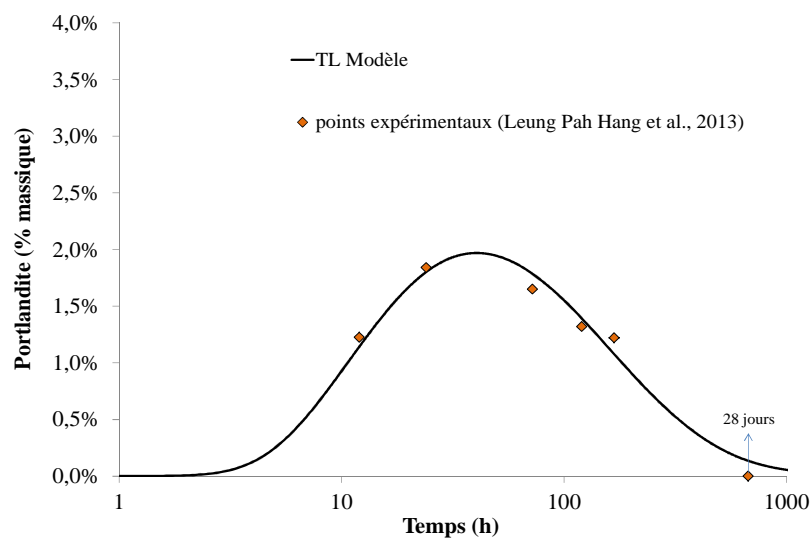


Figure 51 : Evolution de la teneur en portlandite dans le liant T^L

4.2.2. Simulation de l'évolution chimique au cours de l'hydratation à long-terme

Comme pour le liant B⁴⁰, le temps initial du modèle d'évolution chimique est fixé à 28 jours, car la portlandite est totalement consommée à cette échéance, et les degrés d'hydratation calculés pour le clinker et la fumée de silice n'évoluent quasiment plus à partir de cette date.

Les données d'entrée du modèle d'évolution chimique « long-terme » sont donc fournies par le modèle d'hydratation « court-terme ». La teneur en eau w à 28 jours est de $0,46 \text{ m}^3 \text{ eau/m}^3$ de pâte (pour un degré de saturation de 0,9). La composition minéralogique est présentée dans le Tableau 20 avec le système de notation adopté (Annexe 1).

Tableau 20: Composition minéralogique donnée par le modèle d'hydratation « court-terme » à 28 jours (mol/m^3 de pâte)

i k \ j	Clinker		Fumée de silice		Laitier	
	anhydre	hydrate	anhydre	hydrate	anhydre	hydrate
C	303 (CaO)	3 (CH)	-	-	2608(CaO)	-
S	82 (SiO ₂)	761 (C _{1,7} SH _{2,1})	5191(SiO ₂)	702 (C _{1,15} SH _{1,1})	1944(SiO ₂)	1356 (C _{1,19} SH _{1,2})
A+F	-	61 (AFm) 33 (Hexa)	-	-	-	17 (AFm) 2 (ettringite)

Comme expliqué précédemment, les domaines d'équilibre de chaque composé présents à 28 jours ont été définis ainsi :

- La dissolution du calcium anhydre survient lorsque la concentration à l'équilibre Ca_{eq} est inférieure à 22 mmol/L,
- Le domaine d'équilibre des phases alumineuses est compris entre une concentration à l'équilibre de 2 et 19 mmol/L,
- Le domaine d'équilibre des phases siliceuses est entre 0 et 19 mmol/L.

Les concentrations à l'équilibre pour chaque composé sont présentées dans le Tableau 21 et le Tableau 22.

Tableau 21: Quantité de calcium solide (mol/m³ de pâte) dans le clinker anhydre, dans le laitier anhydre et dans les aluminates en fonction de Ca_{eq}

Ca_{eq} (mmol/L)	Calcium solide du clinker anhydre	Calcium solide du laitier anhydre	Calcium solide des aluminates issus de l'hydratation du clinker et du laitier
0	0	0	0
2	0	0	0
19	0	0	423
22	306	2608	423

Tableau 22: Quantité de calcium solide (mol/m³ de pâte) dans les phases siliceuses en fonction de Ca_{eq}

Ca_{eq} (mmol/L)	C/S	Calcium solide des C-S-H issus de l'hydratation du clinker à 28j	Calcium solide des C-S-H issus de l'hydratation de FS à 28j	Calcium solide des C-S-H issus de l'hydratation du laitier à 28j
0	0	0	0	0
1,5	0,5	381	351	678
2	1,0	761	702	1356
19	1,7	1294	1193	2305

Ca_{eq} (mmol/L)	C/S	Calcium solide des C-S-H issus de la silice du clinker non hydratée à 28j	Calcium solide des C-S-H issus de la silice de FS non hydratée à 28j	Calcium solide des C-S-H issus de la silice du laitier non hydratée à 28j
0	0	0	0	0
1,5	0,5	41	2596	972
2	1,0	82	5191	1944
19	1,7	140	8825	3305

Les paramètres du modèle τ_{ref} (Eq II-4) et les constantes k_0 (Eq II-5) ont été calibrés de façon à assurer la continuité de la cinétique d'hydratation à 28 jours et l'évolution de la concentration en calcium liquide (Figure 52). Le Tableau 23 présente les valeurs déterminées par ce calage.

Tableau 23: Paramètres du modèle déterminés pour le liant T^L

τ_{ref}	k_0 (clinker)	k_0 (laitier)
11 heures	10	20

La Figure 52 présente l'évolution de la concentration en calcium liquide. Les valeurs expérimentales sont issues de (Bach, 2010) On observe que la concentration en calcium en solution diminue progressivement et se stabilise à une valeur de 1.8 mmol/L à l'équilibre. Cette diminution de la concentration en calcium liquide est due à la fixation du calcium par la silice non hydratée à 28 jours (clinker, FS et laitier) pour former progressivement des C-S-H.

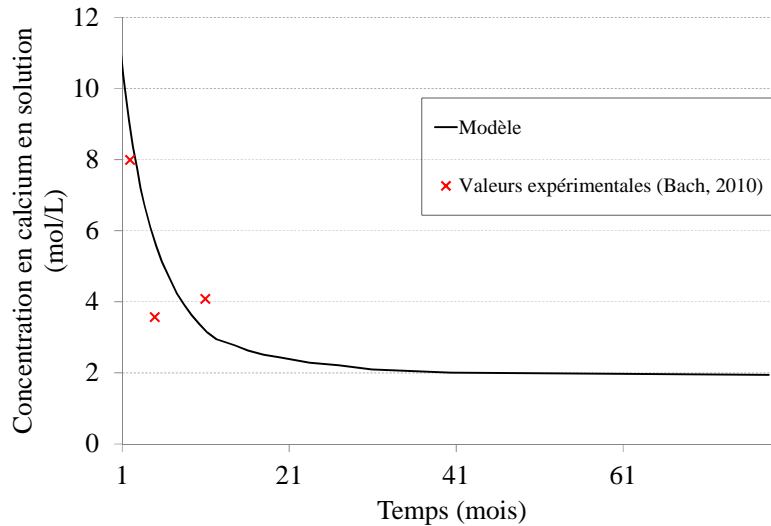


Figure 52 : Evolution de la concentration en calcium liquide ($p\hat{a}teT^L$)

Par ailleurs, l'évolution du calcium solide du clinker, du laitier et des aluminates est présentée dans la Figure 53. Les effets de la fonction d'accessibilité f font que la cinétique de dissolution soit différente. Pour les aluminates, cette fonction est égale à 1, la cinétique de dissolution est plus élevée que celle du calcium anhydre du clinker et du laitier. Par ailleurs, on note la persistance du calcium contenu dans le laitier anhydre à long-terme. En effet, lors des observations MEB, on a constaté que beaucoup de laitier restait anhydre à 9 mois.

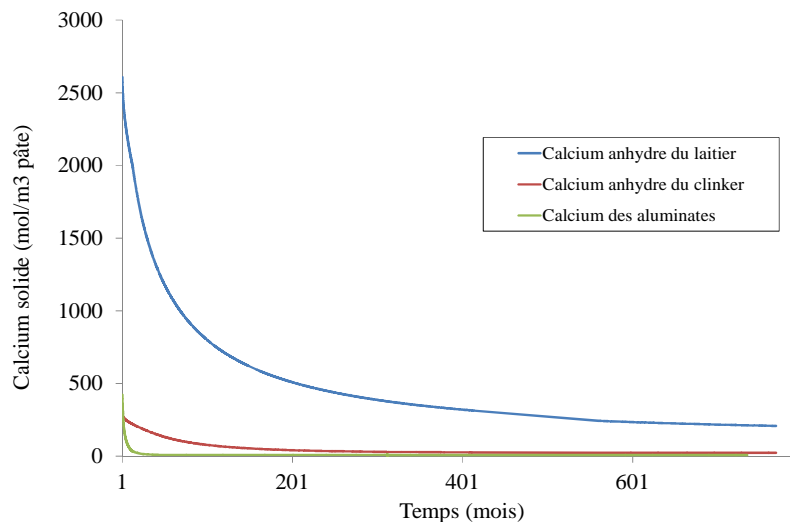


Figure 53: Dissolution du calcium solide des aluminates et du calcium anhydre du clinker et du laitier (mol/m^3 de pâte)

La Figure 54 présente l'évolution du rapport C/S des phases siliceuses. Le rapport C/S de la silice non hydratée à 28 jours (clinker, FS et laitier) augmente progressivement (calcification), alors que celui

des C-S-H, déjà présents à 28 jours, diminue (décalcification). Le rapport C/S moyen des hydrates de la pâte du liant T^L est d'environ 0.7, qui est similaire à celui mesuré par MEB-EDS et celui trouvé par (Bach, 2010). On note donc, que les hydrates du liant T^L tendent, à long terme, vers le rapport C/S moyen initial du mélange (0.66).

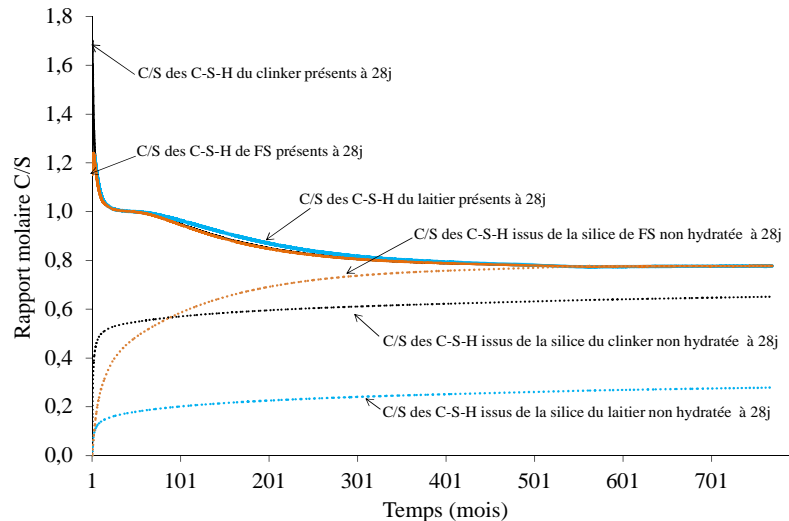


Figure 54: Evolution du rapport C/S des phases siliceuses

5. CONCLUSION

Nous avons, dans ce chapitre, réalisé une campagne expérimentale basée sur des analyses MEB-EDS de la pâte hydratée du liant T^L. Cette campagne avait pour objectif de confirmer les résultats antérieurs (Codina, 2007 ; Bach, 2010), et de proposer des analyses à différents échéances afin de juger de l'évolution chimique du matériau. Les résultats mettent en avant une évolution de la stœchiométrie des hydrates (rapport C/S variable). Cette évolution de la stœchiométrie montre qu'il y a des échanges de calcium entre les phases hydratées de rapport C/S élevées et les phases siliceuses anhydres.

Ces observations nous ont amenées à proposer un modèle d'évolution chimique « long-terme » capable de prédire la cinétique d'évolution chimique (caractérisée par l'évolution des rapports C/S) des liants bas-pH à long-terme. Ce modèle est monté en série avec un modèle d'hydratation « court-terme ». Ce dernier est utilisé jusqu'à 28 jours, ensuite c'est le modèle d'évolution chimique « long-terme » qui prend le relais. Pour cela, les hydrates et les anhydres sont repérés à leur sortie du modèle d'hydratation « court-terme », et nous suivons leur évolution stœchiométrique à long-terme avec notre modèle.

La mise en œuvre du modèle a été réalisée sur deux liants bas-pH : le liant binaire B⁴⁰ et le liant ternaire T^L en conditions endogènes (sans échanges de calcium avec l'extérieur). La résolution des

équations du modèle a été effectuée par différences finies à l'aide d'un tableur. Les mesures de concentrations de calcium liquide et la condition de continuité de la cinétique d'hydratation à 28 jours nous ont permis d'effectuer le calibrage du modèle (temps caractéristique et la fonction f).

Le modèle proposé fait varier le rapport C/S des hydrates initiaux (présents à 28j) pour prédire une hydratation lente, par augmentation du rapport C/S, de la silice non hydratée à 28 jours. Cette hydratation supplémentaire de la silice anhydre va influencer l'évolution des propriétés mécaniques du matériau. Dans le chapitre III, nous verrons comment cette influence est prise en compte, dans le but de calculer le comportement mécanique des éléments en béton bas-pH des structures de stockage des déchets radioactifs.

Chapitre III : Couplage du modèle d'évolution chimique à un modèle mécanique et application au calcul d'un élément d'ouvrage de stockage

1. INTRODUCTION & OBJECTIFS.....	97
2. COUPLAGE CHEMO-MECANIQUE POUR LA PREDICTION DU COMPORTEMENT DU JEUNE AGE A LONG-TERME	98
2.1. Calcul du degré d'hydratation moyen.....	98
2.2. Evolution des propriétés mécaniques au cours de l'hydratation.....	101
3. PRESENTATION DU MODELE MECANIQUE.....	104
3.1. Principe général	104
3.2. Modèle rhéologique	105
3.3. Modèle d'endommagement	111
3.3.1. Considérations générales.....	111
3.3.2. Notations.....	113
3.3.3. Lois constitutives.....	114
4. APPLICATION A UN ELEMENT DE STRUCTURE DE STOCKAGE	115
4.1. Présentation de la structure	115
4.2. Mise en œuvre du coulage par phase	117
4.3. Paramètres d'entrée nécessaires au calcul	118
4.3.1. Paramètres du modèle d'hydratation « court-terme ».....	118
4.3.2. Paramètre du modèle d'évolution chimique « long-terme ».....	120
4.3.3. Conditions aux limites thermiques et hydriques	121
4.3.4. Données d'entrée du modèle mécanique et conditions aux limites.....	122
4.4. Analyse des résultats.....	124
4.4.1. Calcul thermo-chimique.....	124
4.4.2. Calcul mécanique.....	127
5. CONCLUSION	129

1. INTRODUCTION & OBJECTIFS

Le liant bas-pH contient une forte teneur en silice et se caractérise par une hydratation lente. L'application du modèle d'hydratation « court-terme » à ce type de liant se heurte à la difficulté de pouvoir déterminer son évolution chimique au-delà de 28 jours (considérée comme la limite de validité de ce genre de modèle). En effet, une grande teneur en silice non hydratée est présente à 28 jours. Le modèle d'évolution chimique « long-terme », présenté dans le chapitre II, permet de prévoir le complément d'hydratation amené par la calcification de cette silice anhydre. Ce chapitre concerne la prise en compte de cette évolution chimique pour le calcul mécanique.

La première partie de ce chapitre sera donc consacrée au couplage chemo-mécanique pour la prédiction du comportement mécanique du jeune âge à long-terme. Notre approche est basée sur la définition d'un degré d'hydratation moyen s'appuyant sur la fixation du calcium par la silice (création de C-S-H). Ce degré d'hydratation global est, ensuite, utilisé dans la relation proposée par (De Schutter et Taerwe, 1996) permettant de prédire l'évolution des propriétés mécaniques au cours de l'hydratation.

Dans la deuxième partie, nous présenterons le modèle mécanique précédemment développé (Sellier, 2006 ; Sellier et Buffo-Lacarrière, 2009). Ce modèle est constitué d'un modèle rhéologique, pour la gestion des déformations différées du béton, et d'un modèle d'endommagement orthotrope (Sellier et al., 2013).

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous présenterons une application au calcul d'un élément de structure de stockage. L'utilisation du modèle d'hydratation « court-terme » et le modèle d'évolution chimique « long-terme » permettra de prédire le développement de l'hydratation du matériau. Ensuite, grâce au couplage chemo-mécanique, le modèle mécanique sera utilisé pour évaluer le risque de fissuration de l'élément de structure dû aux conséquences de l'évolution chimique.

2. COUPLAGE CHEMO-MÉCANIQUE POUR LA PRÉDICTION DU COMPORTEMENT DU JEUNE ÂGE À LONG-TERME

2.1. CALCUL DU DEGRÉ D'HYDRATATION MOYEN

La synthèse bibliographique a permis d'étudier les différentes approches permettant de modéliser l'évolution des propriétés mécaniques au cours de l'hydratation. L'approche par l'homogénéisation (Bernard et al., 2003b; Ulm et al., 2004 ; Torrenti et Benboudjema, 2005, Stefan, 2009, Bourissai, 2010 ; Souyris, 2012) permet d'évaluer les propriétés mécaniques à partir des propriétés des différentes phases hydratées. Elle n'est, toutefois, pas simple à mettre en œuvre dans le cas des liants composés. L'approche qui consiste à utiliser des lois empiriques (De Schutter et Tarewe, 1996) présente l'avantage d'une mise en œuvre plus simple. Dans le cas des liants composés, il est difficile de séparer la contribution du clinker et des additions dans le développement des propriétés mécaniques. Une approche simplifiée consiste à modéliser l'évolution des propriétés mécaniques avec ces lois empiriques, en utilisant une variable d'hydratation moyenne pour le liant.

Le modèle d'hydratation multiphasique permet de déterminer le degré d'hydratation de chaque constituant du liant composé. Dans les études précédentes (Buffo-Lacarrière, 2007 ; Kolani, 2012), un degré d'hydratation moyen $\bar{\alpha}$ a été utilisé. Il est défini à partir des degrés d'hydratation de chaque constituant du liant tel que :

$$\bar{\alpha} = \sum_i p_i \cdot \alpha_i \quad (\text{III-1})$$

Où p_i est la fraction massique de chaque composé i dans le liant (clinker, addition pouzzolanique ou laitier).

(Buffo-Lacarrière, 2007) a opté pour cette approche, permettant de prendre en compte l'effet de l'hydratation sur les caractéristiques mécaniques de façon moyennée, afin de gérer le comportement des liants composés de façon simple. (Buffo-Lacarrière, 2007) indique, par ailleurs, que cette approche est compatible avec la maturométrie expérimentale basée sur la mesure des caractéristiques moyennes à différentes échéances.

Concernant les liants bas-pH, la définition d'un degré d'hydratation moyen se heurte à la difficulté de l'hydratation à long-terme de ce type de liant. En effet, une grande teneur en silice non hydratée est présente à 28 jours. L'application du modèle d'évolution chimique « long-terme », à la suite du modèle d'hydratation « court-terme », permet de prédire l'évolution de cette silice anhydre. Comme présenté dans le chapitre II, la silice résiduelle va décalcifier progressivement les hydrates présents à 28 jours pour former de nouveaux C-S-H. Ces C-S-H formés après 28 jours vont contribuer à la densification du matériau et à l'augmentation de sa cohésion (Figure 55), sans pour autant que la

décalcification modérée des phases ayant un rapport C/S élevé à 28 jours nuise aux performances mécaniques.

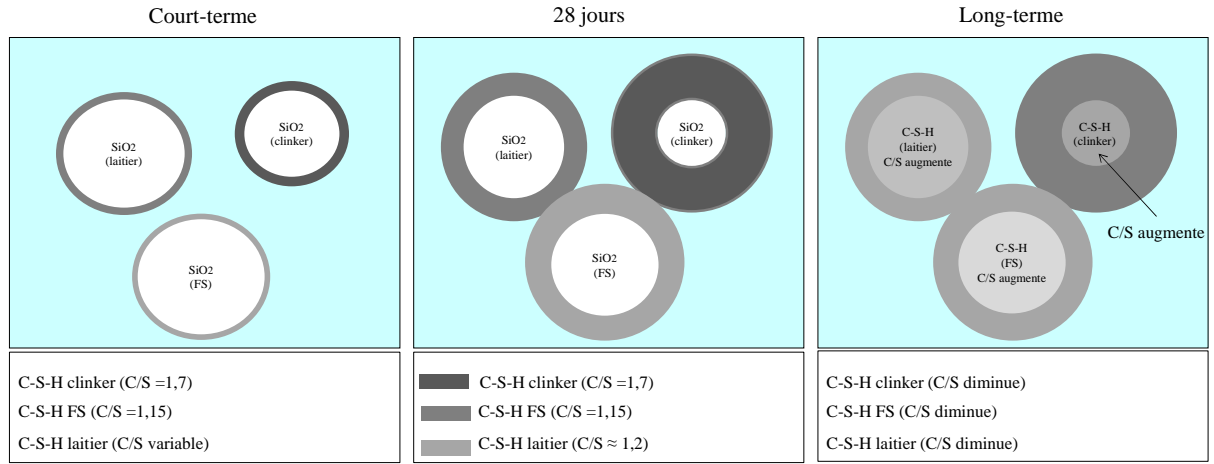


Figure 55: Prédiction de la formation des C-S-H par le modèle d'hydratation "court-terme" et par le modèle d'évolution chimique "long-terme"

Afin de prendre en compte les spécificités des liants bas-pH, nous avons choisi de définir un degré d'hydratation moyen, permettant de mieux caractériser l'évolution des propriétés mécaniques du matériau au cours de l'hydratation. Ce degré d'hydratation moyen est défini en écriture incrémentale :

$$\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial t} = \frac{1}{Ca^{total}} \sum_{ij} \frac{\partial Ca_s^{ij}}{\partial t} \quad (III-2)$$

Où :

- Ca^{total} est la quantité totale de calcium dans le liant,
- Ca_s^{ij} est la quantité de calcium fixé par les phases siliceuses (C-S-H).

La quantité de calcium fixé par les phases siliceuses est calculée suivant l'équation III-2 :

$$\frac{\partial Ca_s^{ij}}{\partial t} = \underbrace{\frac{C^{ij}}{S} \frac{\partial S^{ij}}{\partial t}}_a + \underbrace{S^{ij} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{C^{ij}}{S} \right)^+}_b \quad (III-3)$$

Où :

- S^{ij} est la quantité molaire d'une phase siliceuse,
- $\frac{C^{ij}}{S}$ est le rapport molaire calcium/silice de cette phase siliceuse (C/S >0 pour les C-S-H et C/S =0 pour les anhydres).

Le modèle d'hydratation « court-terme » prévoit la formation de C-S-H issus de chaque phase anhydre du liant composé (clinker, FS, laitier) avec un rapport C/S constant (stœchiométrie fixe), excepté pour

les C-S-H du laitier, dont le rapport C/S est évalué à chaque instant et dépend du taux de substitution (Kolani, 2012). La quantité de calcium solide, de 0 à 28 jours, peut donc être calculée en utilisant le modèle d'hydratation « court-terme », conduisant à l'évolution du nombre de moles d'hydrates siliceux à stoechiométrie fixe (terme a de l'équation III-3)

Au-delà de 28 jours, le modèle d'évolution chimique « long-terme » prévoit la formation de nouveaux C-S-H issus de la calcification de la silice non-hydratée à 28 jours (Figure 55), ainsi que l'évolution du rapport C/S moyen des hydrates déjà présents à 28 jours (terme b de l'équation III-3).

La Figure 56 présente l'effet du supplément d'hydratation apporté par le modèle d'évolution chimique.

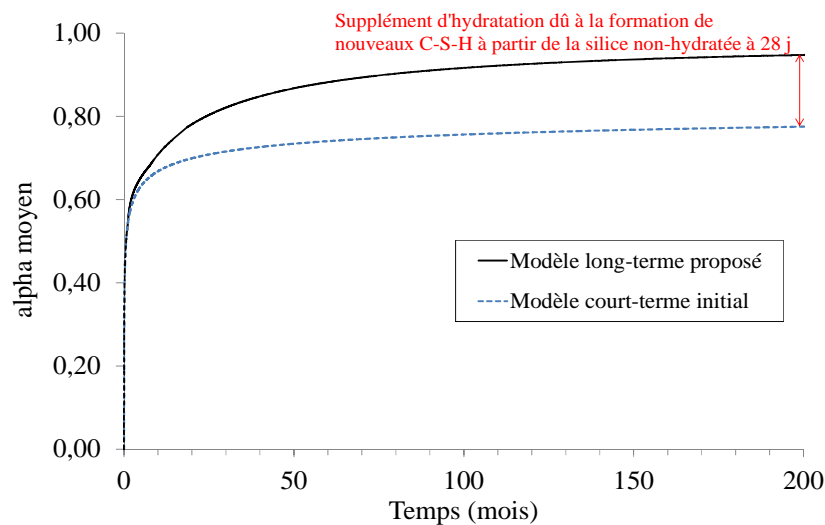


Figure 56: Evolution du degré d'hydratation moyen avec l'ancienne et la nouvelle définition pour le liant T^L

Cette prise en compte de l'effet de l'évolution chimique à long-terme permet de mieux prendre en compte l'évolution des caractéristiques mécaniques du matériau par rapport à l'ancienne définition, comme cela est illustré dans la Figure 57. Dans la suite, nous allons utiliser la loi proposée par (De Schutter et Taerwe, 1996) permettant de prédire le développement des propriétés mécaniques du matériau au cours de l'hydratation.

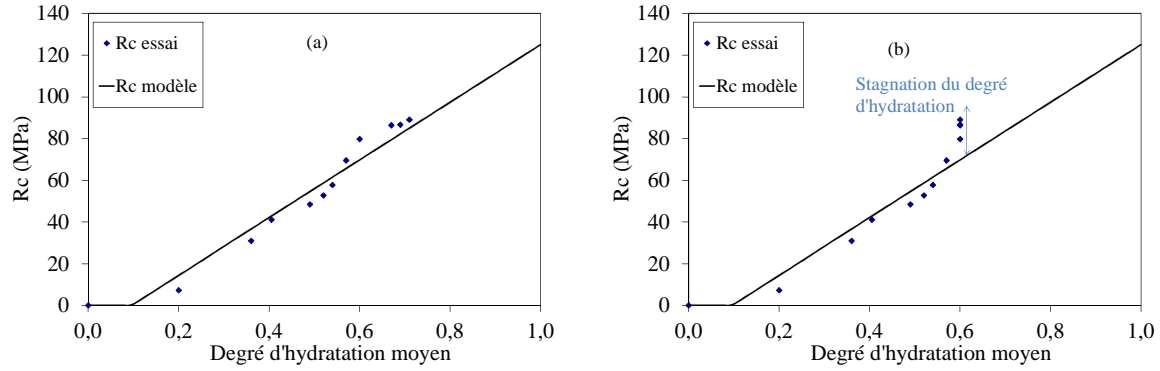


Figure 57: Evolution des propriétés mécaniques en fonction du degré d'hydratation moyen avec (a) et sans (b) le modèle d'évolution chimique

2.2. EVOLUTION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES AU COURS DE L'HYDRATATION

Afin de déterminer l'évolution des propriétés mécaniques au cours de l'hydratation, nous avons choisi d'utiliser les lois empiriques proposées par (De Schutter et Taerwe, 1996) :

$$\begin{aligned}
 R_c(\bar{\alpha}) &= R_{cth} \left(\frac{\bar{\alpha}(t) - \alpha_s}{1 - \alpha_s} \right)^{k_c} \\
 R_t(\bar{\alpha}) &= R_{tth} \left(\frac{\bar{\alpha}(t) - \alpha_s}{1 - \alpha_s} \right)^{k_t} \\
 E(\bar{\alpha}) &= E_{th} \left(\frac{\bar{\alpha}(t) - \alpha_s}{1 - \alpha_s} \right)^{k_e}
 \end{aligned} \tag{III-4}$$

Où :

- R_{cth} , R_{tth} et E_{th} sont respectivement la résistance en compression, en traction et le module d'élasticité du béton totalement hydraté,
- $\bar{\alpha}$ est le degré d'hydratation moyen défini précédemment,
- α_s est le degré d'hydratation correspondant au seuil de percolation mécanique,

Ces lois d'évolution des propriétés mécaniques instantanées (E , R_c , R_t) présentent chacune trois paramètres de calage : le degré d'hydratation correspondant au seuil de percolation mécanique α_s , la valeur de la propriété étudiée pour un matériau totalement hydraté (indiquée th) et l'exposant k . Le degré d'hydratation correspondant au seuil de percolation mécanique α_s est identique pour toutes les propriétés mécaniques considérées (R_c , R_t et E). Par ailleurs, De Schutter et Taerwe (1996) indiquent que les exposants k_c , k_t et k_e dépendent du type de ciment utilisé et de la composition du béton.

Les propriétés mécaniques du béton à base du liant T^L ont été estimées, à différentes échéances, par Leung Pah Hang et al. (2013) sur des éprouvettes 11x22 cm conservées en cure endogène à 20°C. Le

modèle d'hydratation « court-terme » et le modèle d'évolution chimique « long-terme » ont été utilisés afin de déterminer l'évolution du degré d'hydratation moyen pour ces éprouvettes (Figure 58). Comme indiqué au chapitre II, les paramètres cinétiques du modèle d'évolution chimique « long-terme » sont choisis de façon à respecter la continuité de la cinétique d'hydratation à 28 jours (Comme illustré sur la Figure 58).

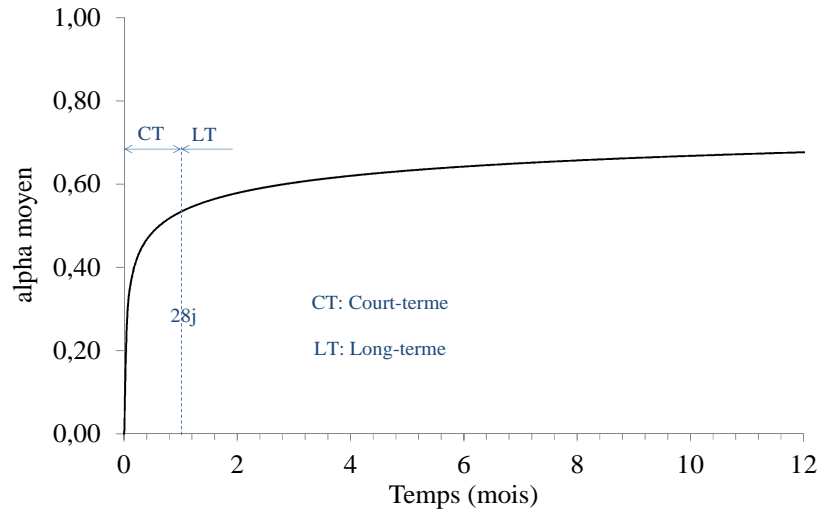


Figure 58: Evolution du degré d'hydratation moyen des éprouvettes à base du liant T^L

Le calage des paramètres de la loi de De Schutter et Taerwe (1996) se fait par minimisation de l'écart entre les lois théoriques et les valeurs mesurées de façon couplée sur les trois caractéristiques étudiées (E , R_c et R_t). Les essais effectués par Leun Pah Hang et al. (2013) nous ont donc permis de caler ces paramètres. Les figures suivantes présentent le résultat du calage (Figure 59, Figure 60 et Figure 61). Les paramètres utilisés pour ce calage sont présentés dans le Tableau 24.

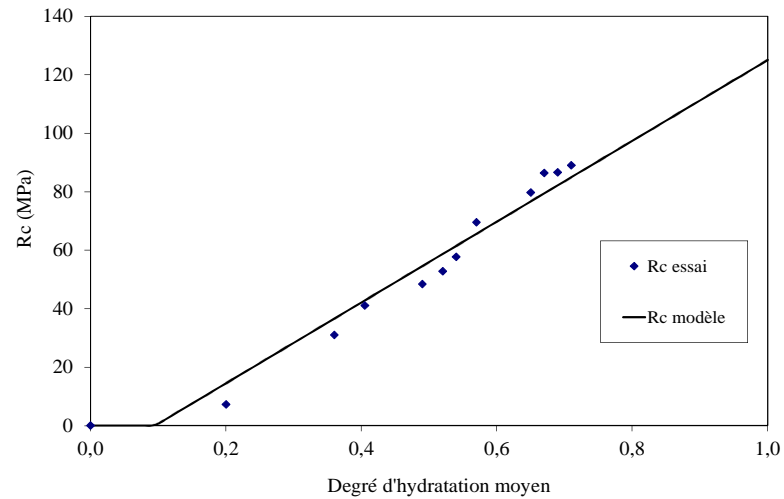


Figure 59: Evolution de la résistance en compression au cours de l'hydratation (courbe=modèle, points= essais (Leung Pah Hang et al., 2013))

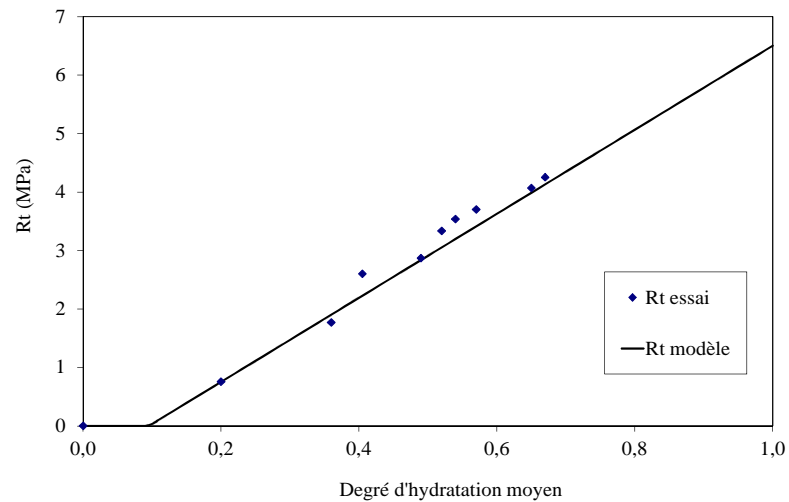


Figure 60: Evolution de la résistance en traction au cours de l'hydratation (courbe=modèle, points= essais (Leung Pah Hang et al., 2013))

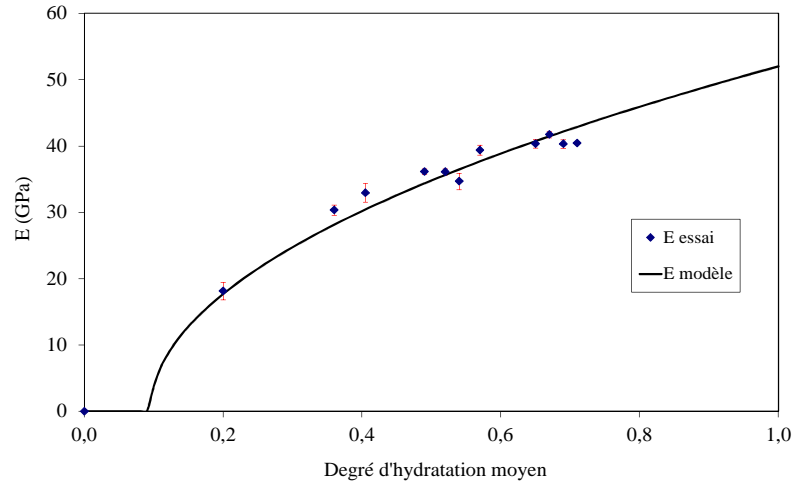


Figure 61: Evolution du module d'élasticité au cours de l'hydratation (courbe=modèle, points= essais (Leung Pah Hang et al., 2013))

Tableau 24: Paramètres déterminés par calage

Paramètre	Valeur
R_{cth} (MPa)	125
R_{th} (MPa)	6,5
E_{th} (GPa)	52
α_s	0,1
k_c	1
k_t	1
k_e	0,5

À partir de la connaissance de l'évolution des propriétés mécaniques du béton T^L au cours de l'hydratation, l'évaluation du risque de fissuration de l'élément de structure de stockage peut être effectuée. Pour cela, nous allons utiliser un modèle mécanique, présenté dans la suite, qui utilise les données fournies par le modèle d'hydratation « court-terme » et le modèle d'évolution chimique « long-terme » (degré d'hydratation moyen et lois de De Schutter) pour évaluer ce risque.

3. PRÉSENTATION DU MODÈLE MÉCANIQUE

3.1. PRINCIPE GÉNÉRAL

Le modèle mécanique (Sellier, 2006) (Buffo-Lacarrière, 2007) utilisé dans ce chapitre permet de quantifier le risque de fissuration des structures en béton en cours d'hydratation (matériau chimiquement évolutif). Pour cela, il utilise les données fournies par le modèle d'hydratation (champ hydrique, thermique et d'hydratation) afin d'évaluer les déformations induites par les variations de

teneur en eau (retrait de séchage et d'autodessiccation) et de température (déformations thermiques) au sein de la structure. La connaissance des contraintes générées par le blocage de ces déformations et la capacité de résistance du matériau permet ainsi de quantifier le risque de fissuration.

Le modèle mécanique (Figure 62) est composé d'un modèle rhéologique pouvant être qualifié de visco-élastique consolidant, couplé à un modèle d'endommagement orthotrope. Le modèle rhéologique permet de déterminer la contrainte effective $\tilde{\sigma}'$ appliquée sur la partie non-fissurée du squelette solide. Cette contrainte effective est ensuite combinée aux contraintes σ_w générées par les pressions hydriques pour obtenir la contrainte totale $\tilde{\sigma}$ effective au sens de l'endommagement. À partir de cette dernière contrainte et de la variable d'endommagement, on estime la contrainte totale σ (Buffo-Lacarrière, 2007).

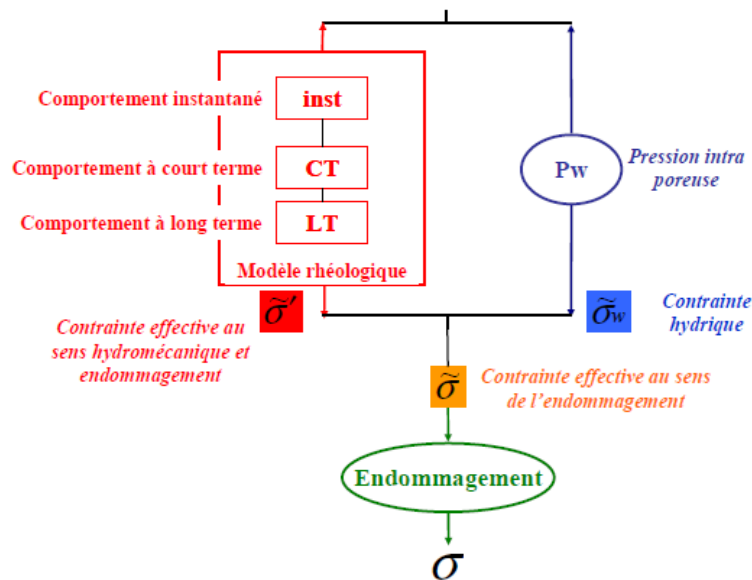


Figure 62: Principe général du modèle mécanique (Buffo-Lacarrière, 2007)

Dans la suite, le modèle rhéologique et le modèle d'endommagement seront présentés.

3.2. MODÈLE RHÉOLOGIQUE

Sellier et Buffo-Lacarrière (2009) ont proposé un modèle de comportement différé dans lequel le retrait et le fluage (endogène ou de dessiccation) sont considérés comme les déformations issues d'un seul modèle de comportement intrinsèque soumis à des chargements hydromécaniques différents. Selon les considérations proposées par Bernard et al. (2003a), concernant les différences de mécanismes de fluage sous contraintes déviatorique et hydrostatique, Sellier et Buffo-Lacarrière, (2009) comme Benboudjema (2002) ont adopté une décomposition des effets de la contrainte totale σ en partie sphérique sur le squelette solide σ'_s , partie déviatorique σ'_d , et contrainte hydrique σ_w due aux dépressions capillaires :

$$\bar{\sigma} = \bar{\sigma}'_s + \bar{\sigma}'_d + \bar{\sigma}_w \quad (\text{III-5})$$

Le schéma rhéologique utilisé pour estimer la contrainte effective σ' est présenté sur la Figure 63. Il contient trois éléments en série : un niveau élastique pour le comportement instantané (exposant « e » pour élastique), un niveau visco-élastique pour le fluage réversible (exposant « KV » pour Kelvin Voigt) et un niveau visqueux pour le fluage à long-terme (« M » pour Maxwell). L'incrément de déformation admet donc la décomposition suivante :

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}^e + \dot{\varepsilon}^{KV} + \dot{\varepsilon}^M \quad (\text{III-6})$$

Le schéma rhéologique peut être utilisé pour estimer la contrainte sphérique à partir de l'incrément de déformation sphérique (exposant « s » sur le schéma), ou bien pour estimer les contraintes déviatoriques à partir des incréments correspondants (exposants « d » sur le schéma de la Figure 63). Dans le cas de la partie sphérique, les modules de compressibilité (k) et les viscosités en volume (η^s) sont utilisés, alors que les modules de cisaillement (μ) et viscosités en cisaillement (η^d) doivent être utilisés pour la partie déviatorique.

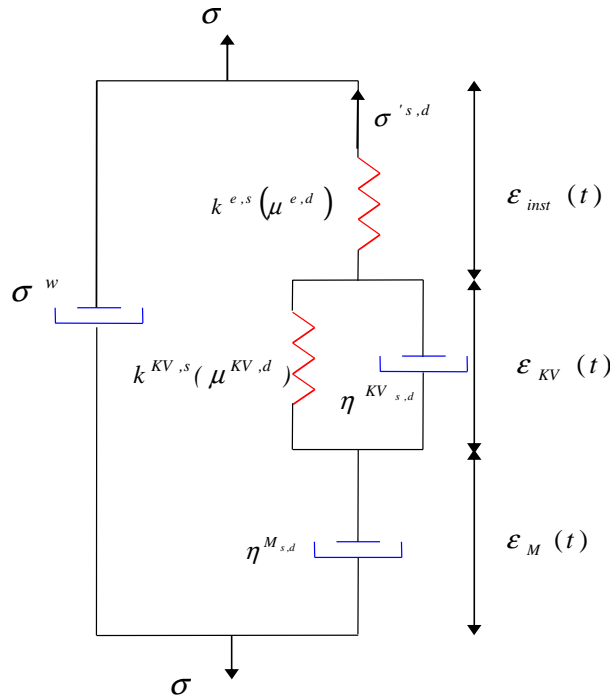


Figure 63: Décomposition des effets de la contrainte totale

Dans le cas d'un béton chimiquement évolutif, une écriture incrémentale en contrainte est également nécessaire (Sellier, 2006 ; Buffo-Lacarrière et Sellier, 2011). Pour la partie sphérique de la contrainte, Sellier propose d'utiliser l'expression suivante :

$$\begin{cases} k\dot{\epsilon}^{e(s)} + \langle \dot{k} \rangle^- \epsilon^{e(s)} = \dot{\eta}^{M(s)} \dot{\epsilon}^{M(s)} + \eta^{M(s)} \ddot{\epsilon}^{M(s)} \\ \dot{\eta}^{M(s)} \dot{\epsilon}^{M(s)} + \eta^{M(s)} \ddot{\epsilon}^{M(s)} = \dot{\eta}^{KV(s)} \dot{\epsilon}^{KV(s)} + \eta^{KV(s)} \ddot{\epsilon}^{KV(s)} + k^{KV} \dot{\epsilon}^{KV(s)} + \langle \dot{k}^{KV} \rangle^- \epsilon^{KV(s)}(t) \end{cases} \quad (III-7)$$

Dans cette expression, le symbole $\langle \dot{k} \rangle^-$ représente la partie négative du module de compressibilité k .

En effet lors d'une dégradation chimique, la contrainte diminue en raison de la disparition d'une partie de la matrice cimentaire, même en l'absence d'incrément de déformation. En revanche, lors de l'hydratation, l'accroissement de rigidité se fait par création de matière non chargée, de telle sorte que seul un incrément de déformation soit capable de rendre compte de l'accroissement de rigidité. Ainsi, l'écriture incrémentale présentée ci-dessus permet de considérer les deux configurations dans une seule formulation. Une formulation analogue à cette écriture doit être utilisée pour la partie déviatorique des contraintes.

Dans le schéma rhéologique de la Figure 63, $\eta^{M(s,d)}$ représente la viscosité apparente de l'étage de Maxwell. Cette viscosité contrôle la vitesse de fluage à long terme suivant les observations de (Brooks, 2005). Comme la vitesse de déformation diminue avec le temps lors d'un essai de fluage, cela signifie que la viscosité apparente augmente. Dans (Ladaoui, 2010), cette évolution de viscosité est modélisée de la façon suivante :

$$\eta^M = C_c \cdot \frac{\eta^{M0}}{\exp\left(-\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right)\right)} \quad (III-8)$$

Dans cette équation, η^{M0} est la viscosité à la température de référence. Ce paramètre ne dépend que de la vitesse initiale d'évolution des déformations permanentes de fluage. La loi d'Arrhénius permet de prendre en compte la diminution de viscosité avec la température, une énergie d'activation E_a de l'ordre de 35.7kJ/mol.K a été proposée par Ladaoui suite à la campagne expérimentale qu'il a mené sur le BHP Andra (Ladaoui, 2010), la température de référence est celle à laquelle les viscosités ont été calées.

C_c est appelé coefficient de consolidation. Il modifie la viscosité pour prendre en compte « l'épuisement » progressif des différents sites de fluage. Le mécanisme d'épuisement progressif des sites de fluage est schématisé sur la Figure 64 (étapes 1 à 3) : Les C-S-H ayant subi une forte déformation sous l'action du fluage viennent en « buté » contre les inclusions rigides. Ne pouvant plus se déformer, leur vitesse de déformation s'annule, et par conséquent la composante visqueuse de la contrainte qu'ils supportent également. Cela se traduit au niveau macroscopique par une réduction progressive de la vitesse de fluage.

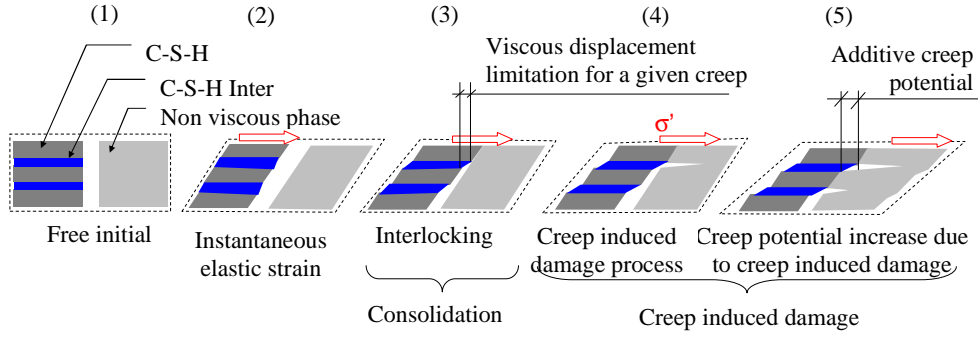


Figure 64: Mécanisme d'épuisement progressif des sites de fluage (Sellier et al., 2012)

(Sellier, 2006) propose d'utiliser un coefficient de consolidation de la forme (Eq III-9) pour modéliser ce phénomène. Cette expression permet de modéliser le fluage à très long terme de façon réaliste comme illustré dans (Sellier et Buffo-Lacarrière, 2009).

$$C_c = \exp\left(\frac{\varepsilon^{eq}}{\varepsilon^k}\right) \quad (\text{III-9})$$

Dans cette expression, ε^{eq} est la déformation de fluage équivalente. Elle est une mesure de la déformation cumulée de fluage subie par le matériau. Compte tenu du caractère tridimensionnel du modèle, on utilise actuellement une approximation basée sur l'énergie dissipée par les processus visqueux (Φ^v) pour calculer cette déformation équivalente :

$$\varepsilon^{eq} = \frac{6\beta}{Rc(1+2\beta)} \Phi^v \quad (\text{III-10})$$

Le coefficient $\beta = \eta^s / \eta^d \approx k / 2\mu$ permet d'avoir une déformation équivalente indépendante du coefficient de Poisson pour les essais de fluage uniaxiaux, cela évite d'avoir à recalculer le modèle si l'on veut changer le coefficient de Poisson. La contrainte $Rc/3$ a été choisie arbitrairement pour satisfaire l'équation aux dimensions. Dans l'expression du coefficient de consolidation (Eq III-5), ε^k joue le rôle d'un potentiel de consolidation. En effet, lorsque la déformation équivalente devient grande par rapport à ε^k , le coefficient de consolidation augmente. Par conséquent, la viscosité augmente et la vitesse de fluage diminue.

La dissipation visqueuse étant estimée à partir de la relation :

$$\Phi^v = \int (\varphi^d + \varphi^s) \left(\exp\left(-\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right)\right) \right) dt \quad (\text{III-11})$$

Dans cette expression dt est l'incrément de temps, φ^d est la dissipation visqueuse déviatorique instantanée, φ^s est la dissipation visqueuse sphérique instantanée. Dans Eq III-7, la loi d'Arrhénius permet de ramener la valeur de la dissipation, qui a lieu à une température quelconque T , à la température de référence T_0 , de façon à ce que la déformation équivalente soit indépendante de l'histoire des températures. Il s'agit là d'une hypothèse selon laquelle la consolidation est une fonction de la déformation cumulée réelle et non de la déformation cumulée pondérée par la viscosité ; cette hypothèse mériterait toutefois d'être vérifiée via des cycles de chargement thermo-mécaniques adéquats (de tels essais sont en cours actuellement au LMDC dans le cadre de la thèse de H.Cagnon, en collaboration avec l'Andra).

$$\varphi^d = \vec{\sigma}^{Md} \vec{\varepsilon}^{Md} \quad (\text{III-12})$$

$$\varphi^s = \vec{\sigma}^{Ms} \vec{\varepsilon}^{Ms} \quad (\text{III-13})$$

En raison de la redistribution des contraintes à l'échelle microscopique lors du processus de consolidation, les inclusions élastiques se retrouvent de plus en plus chargées ; elles se déforment donc à leur tour et s'endommagent (processus 4 et 5 sur la Figure 64), ce qui augmente le potentiel de fluage ε_k . Le potentiel de fluage est alors défini à partir de l'endommagement maximal d_{∞}^{bc} pouvant être atteint par fluage au bout d'un temps infini sous l'effet du chargement actuel :

$$\varepsilon_k = \varepsilon_0 \frac{d_{\infty}^{bc}}{d_{\max}^{bc}} \exp\left(-\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\inf(T_2, T)}\right)\right) \quad (\text{III-14})$$

d_{\max}^{bc} est l'endommagement maximal pouvant être atteint par fluage. Les travaux expérimentaux de Ladaoui (Ladaoui, 2010) suggèrent de faire dépendre le potentiel de fluage de la température via la loi d'Arrhénius pour les températures supérieures à $T_2=40^\circ\text{C}$. Cette « activation » thermique du potentiel serait due au déblocage de sites de fluage par dilatation différentielle entre les constituants et à l'altération thermo-chimique des hydrates (Sellier et al., 2012).

La Figure 65 présente le calage du modèle rhéologique sur la base des résultats de l'essai de fluage propre à 20°C réalisé par (Ladaoui, 2010) sur un béton à base d'un ciment CEM V.

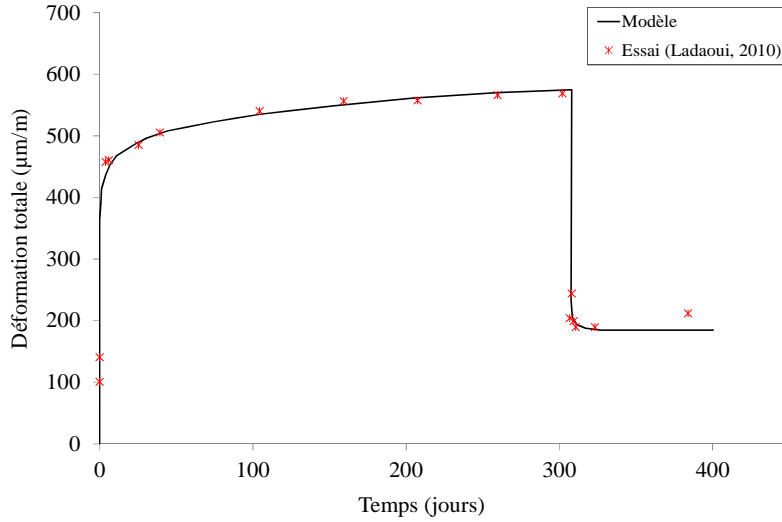


Figure 65: Déformations totales (instantanées et différées) sous chargement du béton CEMV en mode endogène

Par ailleurs, le modèle rhéologique permet de considérer le retrait et le fluage de dessiccation à travers la contrainte hydrique $\bar{\sigma}_w$ (Sellier et Buffo-Lacarrière, 2009). Cette contrainte hydrique peut être calculée à partir de l'isotherme de désorption (Ranaivomanana, 2010) ou approchée à l'aide de la relation linéaire suivante :

$$\bar{\sigma}_w = M_{shr} (w - \phi) \bar{B}_w \quad (\text{III-15})$$

Dans cette expression, le paramètre à caler est M_{shr} , il est équivalent à un module de Biot, w est la teneur en eau liquide et ϕ la porosité.

\bar{B}_w est un tenseur permettant de modéliser la transmission de la dépression capillaire vers le squelette solide. Il traduit les effets combinés de la microfissuration inter-granulaire et du chargement extérieur. Les valeurs principales de ce tenseur sont actuellement estimées avec une fonction linéaire des contraintes principales. Cette fonction permet de simuler la déformation à long terme d'un béton en cours de séchage, en considérant que le fluage de dessiccation n'est rien d'autre qu'une augmentation du retrait due à une meilleure transmission des effets de la dépression capillaire vers le squelette solide (Sellier et Buffo-Lacarrière, 2009). Cette partie du modèle doit faire l'objet d'améliorations suite aux travaux en cours au LMDC consistant à faire des essais de fluage sous conditions hygro-mécaniques variables (succession de cycles d'humidification et de séchage sous charge)

Ainsi, pour un matériau en cours de séchage, mais non chargé (retrait de dessiccation), ce tenseur est de la forme suivante :

$$\bar{B}_w = I \quad (\text{III-16})$$

Pour le fluage dit de dessiccation, l'évolution actuellement utilisée pour les composantes de ce tenseur est définie dans les directions principales du tenseur des contraintes:

$$B_I^w = \left(1 - \frac{\sigma_I}{\sigma^{dc}} \right)^+ \quad (\text{III-17})$$

Avec : B_I^w une valeur principale du tenseur \overline{B}_w , σ_I est une valeur principale du tenseur des contraintes (positive pour une traction), et σ^{dc} est un paramètre de calage du modèle traduisant les effets du « micro-endommagement inter-granulaire ». Rappelons que cette dernière formule peut être amenée à évoluer. Une variante a, par exemple, été récemment proposée par (Sellier, 2014).

3.3. MODÈLE D'ENDOMMAGEMENT

3.3.1. Considérations générales

Pour la modélisation du comportement en traction, le modèle d'endommagement proposé par (Sellier et al., 2013) est basé sur la théorie de l'homogénéisation pour l'endommagement diffus près pic (lorsque les fissures ne sont pas encore localisées) (Figure 66-a). Par contre, l'endommagement localisé est modélisé grâce à la méthode de la fissure équivalente (smeared crack method) (Figure 66-b).

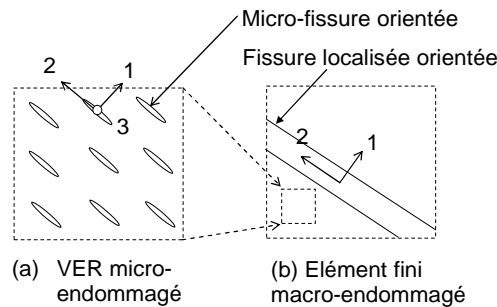


Figure 66: Volume Élémentaire Représentatif idéalisé d'un élément de béton endommagé par une microfissuration diffuse (a), et par une macro fissure localisée (b)(Sellier et al., 2013)

Pour assurer au modèle la capacité de simuler des chemins de chargement fortement non radiaux, une méthode de rotation de fissure (rotating crack method) a été mise en place dans ce modèle (Sellier et al., 2013). Elle consiste à remplacer une fissure présentant des bifurcations au niveau local, par une nouvelle fissure dont l'orientation moyenne produira des effets sensiblement identiques en termes de modifications des propriétés mécaniques.

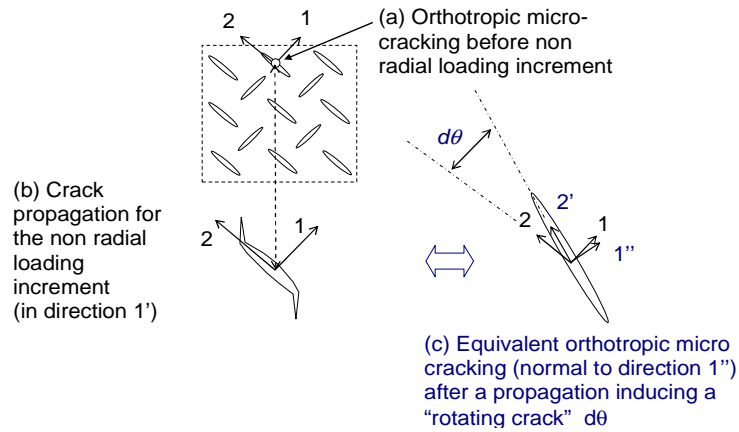


Figure 67: schématisation de la méthode "rotating-crack" (Sellier et al., 2013)

Le problème de fermeture de fissure lors de chargements cycliques (dénommé aspect unilatéral) est traité dans ce modèle. La fermeture progressive des fissures ne concerne ici que les fissures localisées, les fissures diffuses étant traitée simplement par une condition de contact unilatéral parfait. Le modèle est capable de décrire de façon indépendante les fermetures progressives des trois fissures localisées orthogonales possibles. Pour chacune de ces fissures, une contrainte normale de compression apparaît dès que les lèvres rugueuses des fissures entrent en contact, comme schématisé sur la Figure 68. La contrainte apparaît et s'amplifie pendant la fermeture et disparaît progressivement lors de la réouverture.

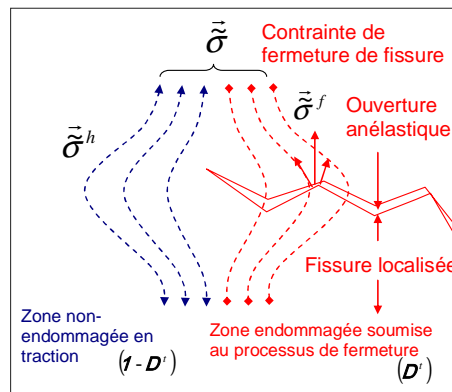


Figure 68: Principe de partition des contraintes dans une zone endommagée en traction : contrainte de fermeture de fissure et sa combinaison avec la contrainte dans la zone non endommagée (Sellier et al., 2013)

Par ailleurs, concernant l'endommagement en cisaillement-compression, le modèle utilise un endommagement de compression-cisaillement isotrope basé sur un critère en cisaillement sensible à la pression de confinement (critère de Drucker-Prager). Le choix d'un endommagement isotrope en compression est justifié par le processus de rupture d'une éprouvette de béton en compression (Sellier et al., 2013).

3.3.2. Notations

La notation adoptée par (Sellier et al., 2013) est celle couramment utilisée dans les codes d'éléments finis. La symétrie du tenseur des contraintes et des déformations conduit à ne retenir que les 3 termes de la diagonale et les 3 termes hors diagonale, représentés sous forme d'un pseudo vecteur. Le tenseur des contraintes exprimé dans la base (x, y, z) admet alors la représentation vectorielle :

$${}^t\vec{\sigma} = (\sigma_{xx} \quad \sigma_{yy} \quad \sigma_{zz} \quad \tau_{xy} \quad \tau_{xz} \quad \tau_{yz}) \quad (\text{III-18})$$

Le tenseur des déformations admet quant à lui la forme (3) :

$${}^t\vec{\varepsilon} = (\varepsilon_{xx} \quad \varepsilon_{yy} \quad \varepsilon_{zz} \quad \gamma_{xy} \quad \gamma_{xz} \quad \gamma_{yz}) \quad (\text{III-19})$$

Avec: $\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}$ et $\gamma_{xy} = \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \dots$

La matrice de rigidité du matériau S^0 est donc un tenseur du second ordre. Pour le matériau élastique isotrope, les composantes de ce tenseur sont :

$$\begin{aligned} S_{ij}^0 &= k + \frac{4}{3}\mu \quad \text{si } i = j \text{ et } j \leq 3 \\ S_{ij}^0 &= k - \frac{2}{3}\mu \quad \text{si } i \neq j \text{ et } (i \leq 3, j \leq 3) \\ S_{ii}^0 &= \mu \quad \text{si } i = j \text{ et } j > 3 \\ S_{ii}^0 &= 0 \quad \text{dans les autres cas} \end{aligned} \quad (\text{III-20})$$

Le module de compressibilité (k) et le module de cisaillement (μ) peuvent être exprimés de façon classique, en fonction du module d'Young (E) et du coefficient de Poisson (ν) :

$$k = \frac{E}{3(1-2\nu)}, \quad \mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (\text{III-21})$$

Ainsi, avec ce système de notation, la loi de comportement élastique se résume à :

$$\vec{\sigma} = S^0 \cdot \vec{\varepsilon} \quad (\text{III-22})$$

Une partition du tenseur des contraintes en partie positive et partie négative est adoptée :

$$\vec{\sigma} = \vec{\sigma}^t + \vec{\sigma}^c \quad (\text{III-23})$$

Avec $\vec{\sigma}^t$ la partie des contraintes de traction de $\vec{\sigma}$ et $\vec{\sigma}^c$ la partie des contraintes de compression. Cette partition se fait à partir des valeurs principales du tenseur des contraintes :

$$\vec{\sigma}^t = \sum_{I=1,3} \sigma_I^t \vec{e}_I \text{ et } \vec{\sigma}^c = \sum_{I=1,3} \sigma_I^c \vec{e}_I \quad (\text{III-24})$$

Avec \vec{e}_I la représentation vectorielle du tenseur d'orientation d'une contrainte principale:

$$\vec{e}_I \Leftrightarrow \vec{v}_I \otimes \vec{v}_I \quad (\text{III-25})$$

et $\vec{v}_I \otimes \vec{v}_I$ le produit tensoriel des vecteurs propres \vec{v}_I du tenseur des contraintes.

3.3.3. Lois constitutives

Soit D^t le tenseur des endommagements de traction représentant l'effet des fissures de traction sur la loi de comportement. D'un point de vue physique, le tenseur $1 - D^t$ correspond à la zone non endommagée. La contrainte passant par cette zone non endommagée est notée $\vec{\sigma}^h$. Cette contrainte est estimée directement à partir du tenseur d'élasticité du matériau sain \mathbf{S}^0 , il vient :

$$\vec{\sigma}^h = \mathbf{S}^0 . \vec{\varepsilon} \quad (\text{III-26})$$

La matrice \mathbf{S}^0 a été donnée par les équations (III-20) pour un matériau isotrope. Si les fissures de traction se referment, une contrainte $\vec{\sigma}^f$ apparaît dans ces fissures (Figure 68). Cette contrainte dépend de l'état de déformation mécanique totale $\vec{\varepsilon}$ et de l'ouverture résiduelle de la fissure. Cette ouverture résiduelle peut quant à elle être écrite sous la forme d'une déformation équivalente notée $\vec{\varepsilon}^f$. La contrainte dans la fissure prend alors la forme suivante:

$$\vec{\sigma}^f = \mathbf{S}^0 . (\vec{\varepsilon} - \vec{\varepsilon}^f) \quad (\text{III-27})$$

$\vec{\sigma}^h$ et $\vec{\sigma}^f$ sont alors combinées suivant leur zone d'application respective: zone D^t pour la contrainte de re-fermeture de fissure $\vec{\sigma}^f$, et zone $1 - D^t$ pour la contrainte dans la zone non fissurée $\vec{\sigma}^h$ (la Figure 68). La contrainte résultant de cette superposition est notée $\vec{\sigma}^c$ elle est donnée par l'équation suivante:

$$\vec{\sigma}^c = (1 - D^t) \vec{\sigma}^h + D^t . \vec{\sigma}^f \quad (\text{III-28})$$

Comme $\vec{\sigma}^c$ peut atteindre un fort niveau de compression, il est possible qu'un endommagement de compression-cisaillement apparaisse. Celui-ci est noté D^c . Cet endommagement prend en compte le processus de rupture par compression du béton (broyage). Il affecte aussi bien la zone pré-endommagée en traction (fissure de traction refermée) que la zone non endommagée en traction. Après

la prise en compte de cet endommagement, la contrainte résultante est notée $\vec{\sigma}$, elle intègre l'endommagement anisotrope de traction, les contraintes dans les fissures de traction et l'effet de l'endommagement de compression :

$$\vec{\sigma} = (\mathbf{1} - \mathbf{D}^c) \left((\mathbf{1} - \mathbf{D}^t) \vec{\sigma} + \mathbf{D}^t \cdot \vec{\sigma}^f \right) \quad (\text{III-29})$$

Finalement, en intégrant les relations contraintes-déformations de la zone non endommagée en traction, et la loi de comportement des fissures dans l'équation précédente, on obtient :

$$\vec{\sigma} = (\mathbf{1} - \mathbf{D}^c) (\mathbf{1} - \mathbf{D}^t) \mathbf{S}^0 \cdot \vec{\varepsilon} + (\mathbf{1} - \mathbf{D}^c) \mathbf{D}^t \cdot \mathbf{S}^0 \cdot (\vec{\varepsilon} - \vec{\varepsilon}^f) \quad (\text{III-30})$$

Ce modèle ne procède donc pas par « combinaison » des endommagements de traction et de compression en un seul endommagement « moyen » en fonction du chargement, comme c'est le cas dans la plupart des modèles antérieurs (en particulier les modèles isotropes), mais affecte un rôle sans équivoque à chaque endommagement quel que soit l'état de déformation.

4. APPLICATION À UN ÉLÉMENT DE STRUCTURE DE STOCKAGE

4.1. PRÉSENTATION DE LA STRUCTURE

La structure étudiée est le système de scellement de galerie de stockage des déchets radioactifs (ANDRA) (Figure 69). Elle est composée d'un revêtement de 20 cm d'épaisseur mis en place juste après le creusement, d'un revêtement de 80 cm mis en place 6 mois après, et d'un massif d'appui mis en place 100 ans après le creusement (Figure 70). Compte tenu du caractère massif de ce dernier élément, la technique de mise en place risque d'avoir un impact important sur les températures développées au cours de l'hydratation, et par conséquent sur les déformations thermiques induites au jeune âge. L'option étudiée ici est un coulage vertical (du bas vers le haut) progressif en 24 heures.

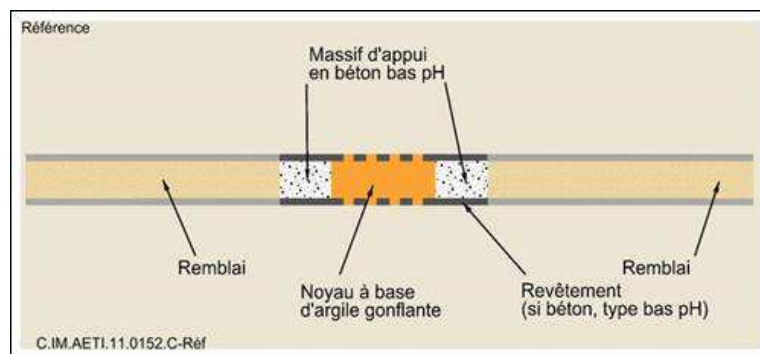


Figure 69: Élément de structure de stockage étudié

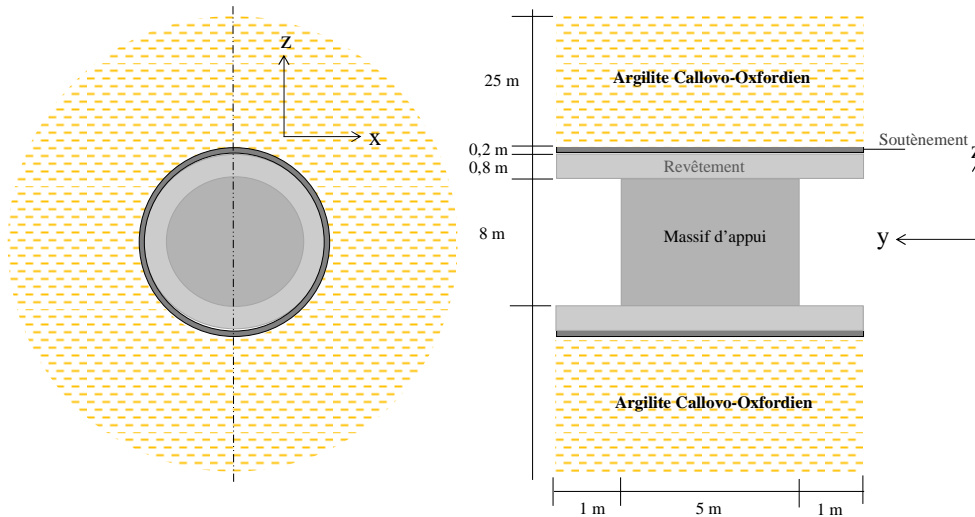


Figure 70: Schéma de la structure étudiée (Système de scellement de galerie de stockage)

Pour des raisons de symétrie, seulement la moitié de la structure a été modélisée. De plus, afin de prévoir de façon réaliste les variations de la température au sein de la structure béton, nous avons également modélisé le sol (argilite) l'entourant sur 25 m. La Figure 71 présente le maillage de la structure.

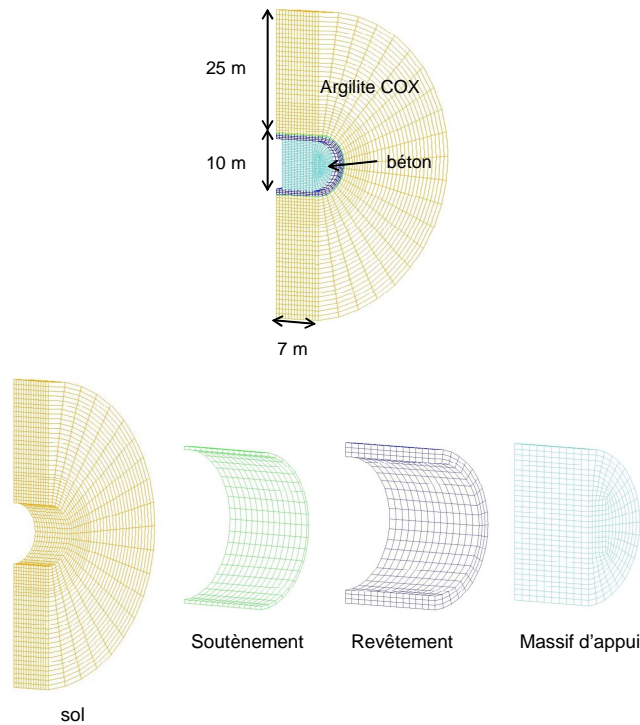


Figure 71: maillage de la structure

Conformément aux données fournies par l'ANDRA, la température initiale du sol est fixée à 22°C. La température dans le tunnel est de 22°C, et la vitesse de l'air dû à la ventilation est de 2m/s.

4.2. MISE EN ŒUVRE DU COULAGE PAR PHASE

Pour la simulation du comportement de la structure, la chronologie de la mise en place des différents éléments (soutènement, revêtement, et massif d'appui) a été prise en compte par l'intermédiaire d'un temps de latence T_{lat} . Ce temps de latence, définis précédemment par (Kolani, 2012) afin de prendre en compte l'effet de retard induit par certains superplastifiants (retardateurs de prise) sur l'hydratation des ciments. Ainsi, dans la fonction de cinétique d'hydratation présentée dans le chapitre I, le terme P_{sup} permet de prendre en compte l'effet de retard induit par les superplastifiants (retardateurs de prise) (Kolani, 2012) :

$$\dot{\alpha}_i = k_i \cdot g_i \cdot \Pi_i \cdot h_i \cdot s_i \cdot P_{sup} \quad (III-31)$$

Où :

$$P_{sup} = \begin{cases} 0 & \text{si } t < T_{lat} \\ 1 & \text{si } t > T_{lat} \end{cases} \quad (III-32)$$

Avec : T_{lat} représente la durée du temps de latence.

Ce temps de latence a été repris dans cette étude. L'idée est de ne pas déclencher l'hydratation de l'élément, tant que celui-ci n'a pas été mis en place. Ceci permet, en effet, de ne pas recourir à un maillage complexe de la structure. On rappelle que la mise en place du revêtement intervient 6 mois après le soutènement (celui-ci étant mis en place à $t=0$). Par ailleurs, le massif d'appui est mis en place 100 ans après le soutènement avec un coulage vertical (du bas vers le haut) en 24 heures. La Figure 72 présente les valeurs de T_{lat} utilisées pour la simulation.

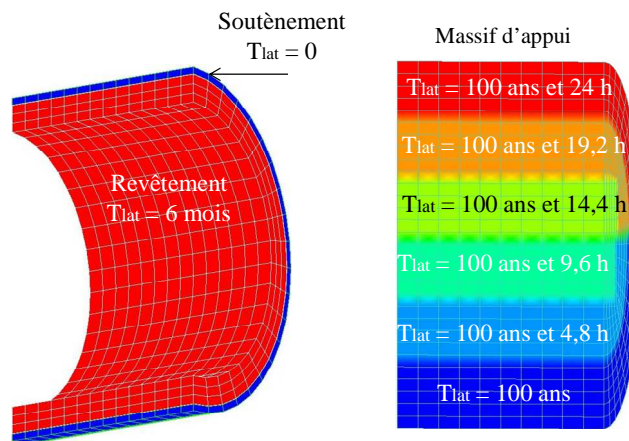


Figure 72: valeurs du temps de latence (T_{lat}) pour les éléments de la structure étudiée

4.3. PARAMÈTRES D'ENTRÉE NÉCESSAIRES AU CALCUL

4.3.1. Paramètres du modèle d'hydratation « court-terme »

Le modèle d'hydratation nécessite des données d'entrée pour chaque constituant. La méthode de détermination de ces données d'entrée est présentée dans le Tableau 25.

Tableau 25: données d'entrée du modèle d'hydratation "court-terme"

Données d'entrée	Méthode de détermination
Dosage	Formulation
Composition chimique	Fiche technique
Volumes molaires des hydrates	Littérature
Masses volumiques	Fiche technique
$E_a / R, Q_{th}^T, Q_w^T$	Calculs, littérature
k_i, r_{k_i}, n_i	<u>Calage sur essai Langavant</u>

Le béton étudié ici est à base du liant « bas-pH » T^L (20% CEMI, 32,5% FS et 47,5% Laitier) dont la formulation est présentée dans le Tableau 26. La composition chimique des constituants a été présentée dans le chapitre II (Tableau 9). Les autres paramètres du modèle sont soit calculés directement à partir de la composition chimique, soit issus de la littérature (pour plus de détails voir (Buffo-Lacarrière, 2007)).

Tableau 26 : Formulation du béton à base du liant T^L

Constituant	Dosage (kg/m ³)
CEM I	76
FS	123
Laitier	180
Gravier	949
Sable	855
Eau	152

Nous rappelons ici que seulement trois paramètres (K , r_k et n) du modèle d'hydratation « court-terme » nécessitent d'être calés. Comme présenté dans le chapitre II, le calage est réalisé sur les résultats d'essais Langavant effectués, respectivement, sur des mortiers à base de CEM I, d'un binaire CEM I et fumée de silice, d'un binaire CEM I et laitier, et du ternaire T^L. Le Tableau 27 présente le jeu de paramètres utilisés.

Tableau 27: Jeu de paramètres déterminé par calage sur des essais Langavant

Paramètre	CEM I	Fumée de silice	Laitier
r_k	0,850	0,512	0,800
n	0,305	0,133	0,300
k	8,200	0,021	0,500

La Figure 73 présente le résultat du calage du modèle sur l'essai Langavant réalisé avec le mortier à base du ternaire T^L .

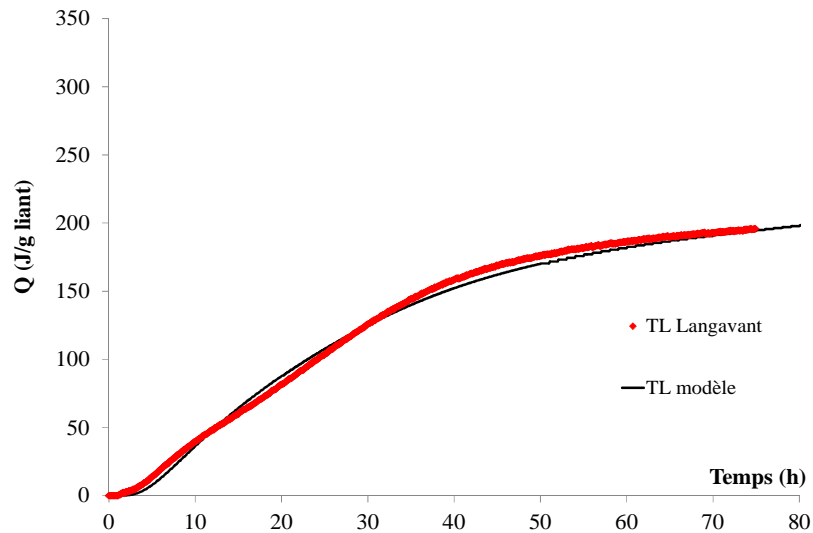


Figure 73: Calage du dégagement de chaleur du liant T^L

Les caractéristiques thermiques du béton sont déterminées à partir de la formulation. La capacité thermique massique se calcule à partir des capacités de chaque composé :

$$c = \sum_i f_i c_i \quad (\text{III-33})$$

Où c_i est la capacité massique de chaque constituant du béton, et f_i est le dosage du constituant i dans le béton (en kg/m^3 de béton) (Tableau 28).

La conductivité thermique du béton se détermine à partir de la nature des granulats selon (Neville, 1973) cité dans (Buffo-Lacarrière, 2007). Pour le béton étudié, elle est de $1.8 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$.

Les caractéristiques thermiques du sol sont fournies par L'ANDRA. Le Tableau 29 présente les caractéristiques thermiques du sol et du béton utilisées dans les calculs.

Tableau 28: Capacité thermique massique de chaque constituant du béton

Constituant	Capacité thermique (J/(K.kg))
CEM I	760
FS	730
Laitier	710
Gravier	840
Sable	730
Eau	4186

Tableau 29: Caractéristiques thermiques du béton et du sol (argilite)

	Masse volumiques kg/m ³	Capacité calorifique J/(kg.K)	Conductivité thermique J/(h.m.K)
sol	2430	936	6840
béton	2400	1020	6480

La résolution des équations du modèle multiphasique nécessite également la détermination des paramètres des lois de conservation de la masse d'eau. Ces paramètres sont issus de (Mensi et al., 1988) cité dans (Buffo-Lacarrière, 2007) :

$$D_{w_0} = 2.10^{-13} \text{ m}^2 / \text{s} \text{ et } p = 0.05 \text{ m}^3 / \text{l} \quad (\text{III-34})$$

4.3.2. Paramètre du modèle d'évolution chimique « long-terme »

Les données d'entrée du modèle d'évolution «chimique « long-terme » sont fournies par le modèle d'hydratation « court-terme ». Ces données d'entrée sont la composition minéralogique et la teneur en eau (w_{ref}) pour chaque élément de la structure (soutènement, revêtement et massif). Cette teneur en eau est d'environ $0.41 \text{ m}^3/\text{m}^3$ d'eau dans les trois éléments. Le Tableau 30 présente la composition minéralogique. La différence de composition entre les éléments de la structure s'explique par une différence de cinétique d'hydratation à 28 jours.

Tableau 30: Composition chimique fournie par le modèle d'hydratation « court-terme » pour les différents éléments de la structure (mol/m³ de pâte)

Phase solide à 28j	Soutènement	Revêtement	Massif d'appui
CEM I anhydre (CaO)	160	192	178
CEM I anhydre (SiO ₂)	58	69	66
CSH (C/S=1,7)	814	803	806

Aluminates de calcium du clinker			
AFm	64	65	65
Hexa	34	35	35
FS anhydre	5271	5279	5268
CSH (C/S=1,15)	790	782	793
Laitier anhydre (CaO)	2104	2135	1564
Laitier anhydre (SiO ₂)	1535	1561	1106
C-S-H (C/S≈1,19)	1864	1837	2292
Aluminates de calcium du laitier			
AFm	23	25	29
AFt	2	3	4

Les paramètres τ_{ref} et k_0 (clinker et laitier), contrôlant respectivement la vitesse initiale de dissolution/précipitation des phases (τ_{ref}) et l'atténuation de cette vitesse en fonction de la quantité de nouveaux hydrates créés (k_0), ont été déterminés dans chapitre II. Ils sont rappelés dans Tableau 31

Tableau 31: Paramètres du modèle pour le liant T^L

τ_{ref}	k_0 (clinker)	k_0 (laitier)
1.45 heures	10	20

4.3.3. Conditions aux limites thermiques et hydriques

Les échanges par convection se produisent lorsque la température de surface est différente de la température de l'air ambiant. Un flux de chaleur se crée alors entre les surfaces du béton et l'environnement et son intensité est proportionnelle à la différence de température :

$$\left[H_{air} (T_{\infty} - T_{paroi}) \right] \cdot \vec{n} - \lambda \cdot \overrightarrow{\text{grad} T} = 0 \quad (\text{III-35})$$

Le coefficient d'échange H_{air} prend en compte les échanges convectifs avec l'air. Il est calculé à partir de la vitesse du vent (ici ventilation) à laquelle est soumise la surface considérée (Mc Adams, 1954) cité dans (Buffo-Lacarrière, 2007) comme indiqué dans l'équation suivante :

$$H_{air} = a \cdot S_w^b \quad (\text{III-36})$$

Où :

- H_{air} est le coefficient d'échanges convectif avec l'air
- S_w est la vitesse du vent (en m/s)
- a et b sont des paramètres de calage.

Tableau 32: Valeurs utilisées pour le calcul du coefficient d'échanges convectifs avec l'air

a	7,3
b	0,78
Sw (m/s)	2
Hair (J/(h.m ² .K)	45126

La Figure 74 présente les surfaces soumises à un échange par convection avec l'air ambiant. La température initiale dans le sol et dans le béton est de 22°C. Une température de 22°C est imposée sur la surface extérieure du sol.

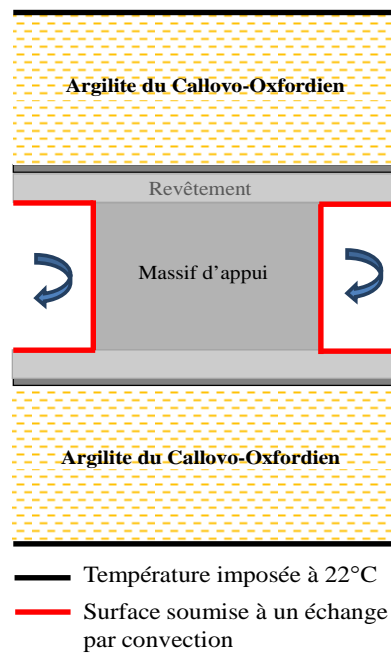


Figure 74: Conditions aux limites thermiques

Du point de vue hydrique, les échanges d'eau avec le sol et l'environnement externe ont été négligés.

4.3.4. Données d'entrée du modèle mécanique et conditions aux limites

Le modèle mécanique, présenté dans ce chapitre, nécessite des données d'entrée. Les paramètres évolutifs en fonction du degré d'hydratation (résistances, modules) ont déjà été déterminés avec la loi

de De Schutter (Tableau 24). Compte-tenu du manque de données relatives au comportement différé et à l'endommagement du matériau (Thèse Leun Pah Hang en cours), nous avons choisi de reprendre, pour le fluage, les données relatives au béton CEM V Andra pour effectuer le calcul mécanique. Ce béton a été caractérisé dans plusieurs travaux, notamment au LMDC de Toulouse avec les thèses de (Camps, 2008 ; Ladaoui, 2010), et a des propriétés mécaniques (R_c, R_t et E) assez proches de celles du béton T^L .

L'essai de fluage propre est réalisé par (Ladaoui, 2010) sur des éprouvettes cylindriques de diamètre 12 cm et de hauteur 24 cm isolées de tout échange hydrique avec le milieu extérieur. Le chargement est appliqué après 14 mois environ de cure endogène (435 jours) par l'application d'une contrainte de 19 MPa qui correspond à un taux de chargement de 30% de la résistance en compression (63 MPa). Le déchargement est réalisé après 307 jours. Les caractéristiques instantanées ayant été déterminées précédemment, le calage du modèle rhéologique sur les résultats de l'essai de fluage propre de (Ladaoui, 2010) a permis d'obtenir les caractéristiques rhéologiques différées présentées dans le Tableau 33.

Tableau 33: Paramètre du modèle rhéologique

Nom du paramètre	Symbole	Valeur
Rapport entre le module de fluage réversible et le module instantané	E_{KV} / E_{inst}	5,8
Temps caractéristique du fluage réversible	η_{KV} / E_{KV}	1 jour
Temps caractéristique du fluage irréversible	η_M^0 / E_{inst}	14 jours
Potentiel de fluage de référence	ϵ_k	$0,7 \cdot 10^{-3}$
Endommagement maximal du au fluage	d_{max}	40%

Concernant le sol (argilite) entourant l'ouvrage, un modèle élastique isotrope a été défini pour le calcul. Ses propriétés mécaniques sont issues des rapports Andra. Son module d'élasticité est de l'ordre de 4800 MPa. Le coefficient de Poisson est de 0,16.

Les conditions aux limites mécaniques consistent en une condition d'appui simple sur les surfaces extérieures de la structure (déplacement UY bloqué) et la surface de symétrie du plan (YZ) (déplacement UX bloqué) (Figure 75).

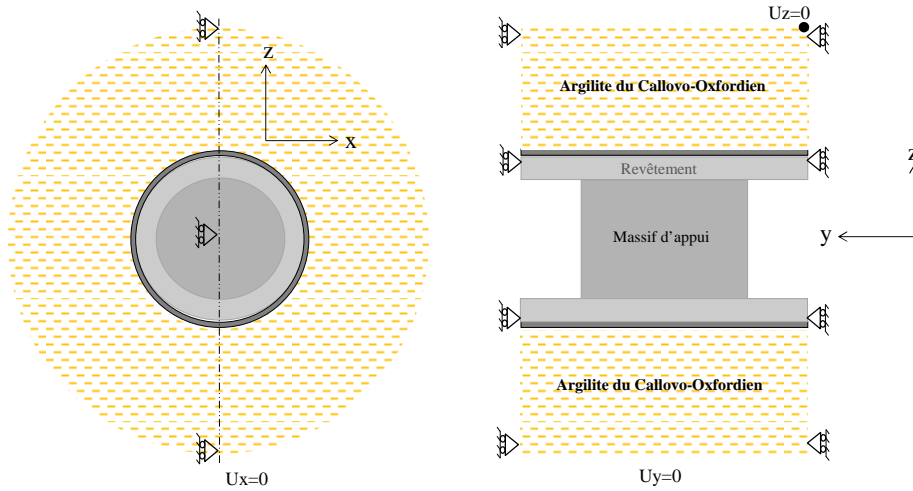


Figure 75: Conditions aux limites mécaniques

4.4. ANALYSE DES RÉSULTATS

4.4.1. Calcul thermo-chimique

Les calculs sur la structure ont été réalisés avec la procédure HYDRAC1 implantée dans CASTEM (Buffo-Lacarrière, 2007 ; Kolani, 2012).

L'élévation de température dans le soutènement est faible. La Figure 76 montre en effet que la température atteint un maximum de 24,4°C au cœur du soutènement, environ 1 jour après la mise en place. L'échauffement est de l'ordre de 2°C. De plus, le gradient thermique entre le cœur et la surface est faible, d'où un risque de fissuration (par gradient thermique) limité.

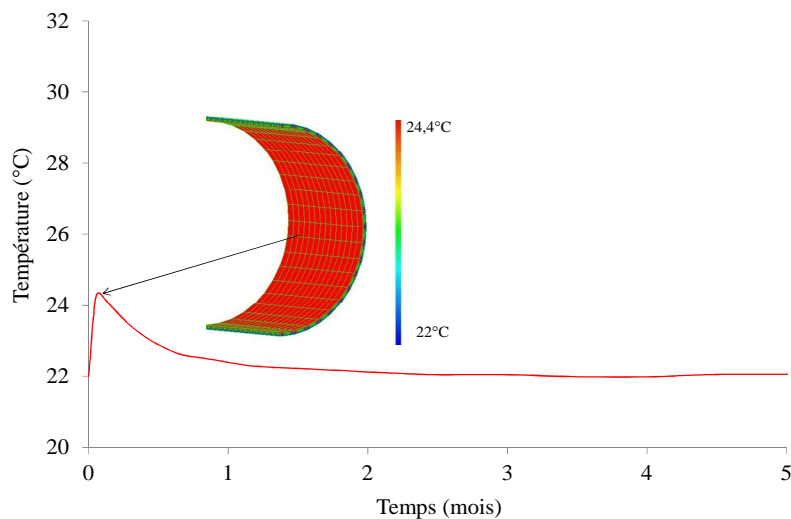


Figure 76: Evolution de la température au cœur du soutènement

Concernant le revêtement, l'échauffement est plus important que lors du coulage du soutènement compte-tenu de son épaisseur plus grande. La température atteinte au cœur de cet élément est de l'ordre de 34°C, ce qui correspond à un échauffement de 12°C (Figure 77).

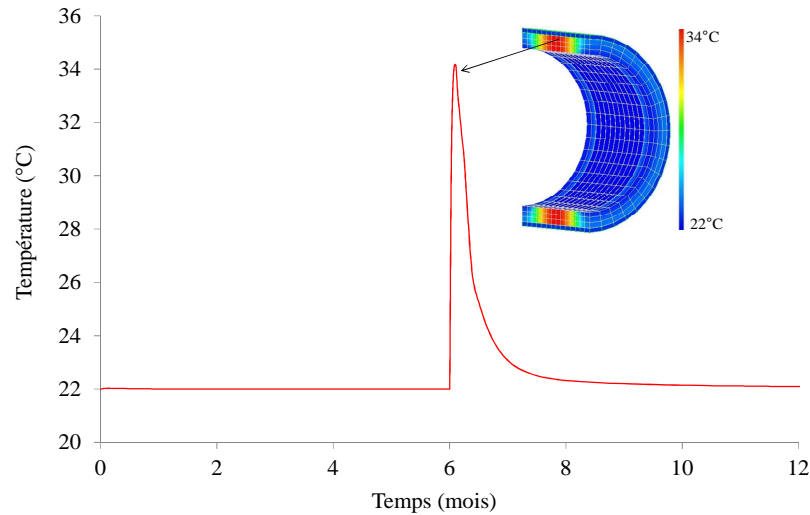


Figure 77: Evolution de la température au cœur du revêtement

La Figure 78 présente l'évolution de la température dans les trois éléments après la mise en place du massif à 100 ans. La température augmente progressivement pour atteindre une valeur maximale de 57°C au cœur du massif, et retourne à 22°C au bout de 2 mois environ. L'échauffement dans le massif est plus important que dans les deux autres éléments. Il est de 35°C, ce qui implique que les déformations induites seront importantes. Par ailleurs, les transferts de chaleur par conduction provoquent une élévation de température dans le soutènement et dans le revêtement mis en place avant le massif d'appui.

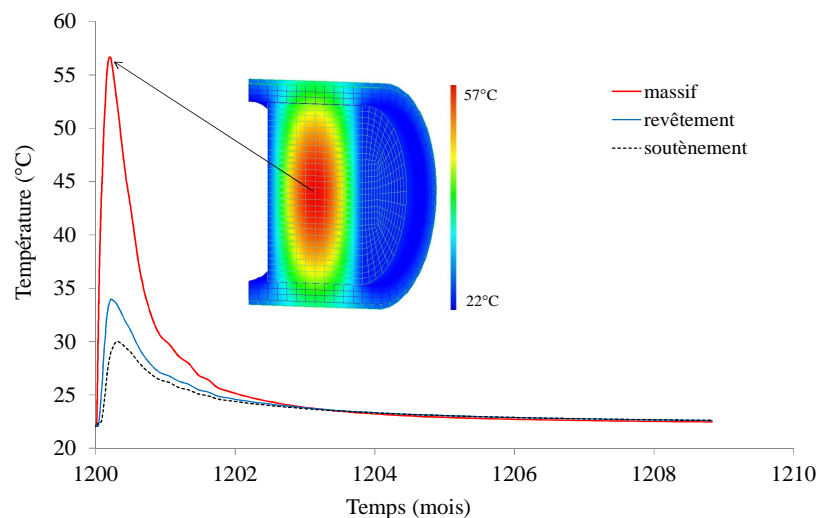


Figure 78: Evolution de la température au cœur du massif

De plus, on observe une différence de température entre le cœur du massif et les surfaces soumises aux échanges par convection (Figure 79). Cette différence de température influencera les caractéristiques mécaniques du béton : les résistances à court-terme au cœur et aux extrémités du massif ne seront donc pas les mêmes. De plus, le gradient thermique observé entre le cœur chaud, qui produit une dilatation, et les extrémités « froides » du massif, qui limitent cette dilatation, peut engendrer du retrait thermique. Ce retrait peut induire des contraintes mécaniques internes qui peuvent conduire à la fissuration du massif. Ce point sera traité dans la partie calcul mécanique.

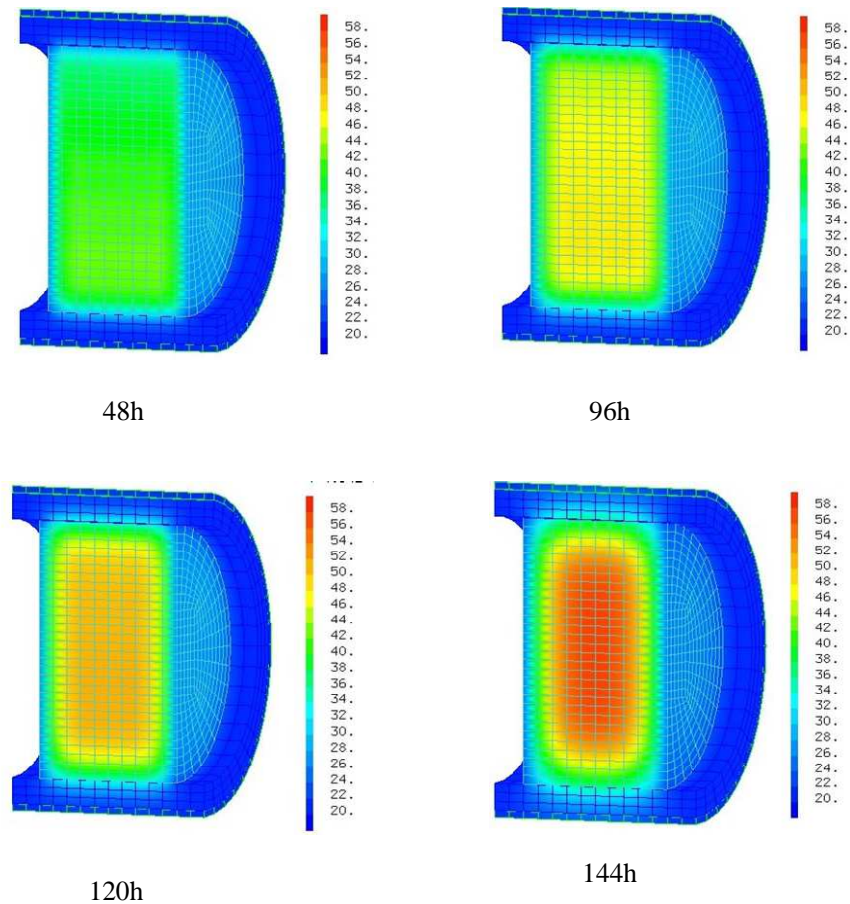


Figure 79: Champs de température après la mise en place du massif ($t_0=100$ ans)

Le modèle d'hydratation « court-terme » et le modèle d'évolution chimique « long-terme » nous fournissent aussi l'évolution du degré d'hydratation moyen depuis le coulage dans chaque élément de la structure. La Figure 80 présente cette évolution. On constate que le degré d'hydratation augmente progressivement pour se stabiliser à une valeur de 0.9 environ. Dans les études précédentes basées seulement sur le modèle d'hydratation « court-terme » (Sellier et al., 2014), ce degré d'hydratation moyen stagnait à 0.6 après 200 jours.

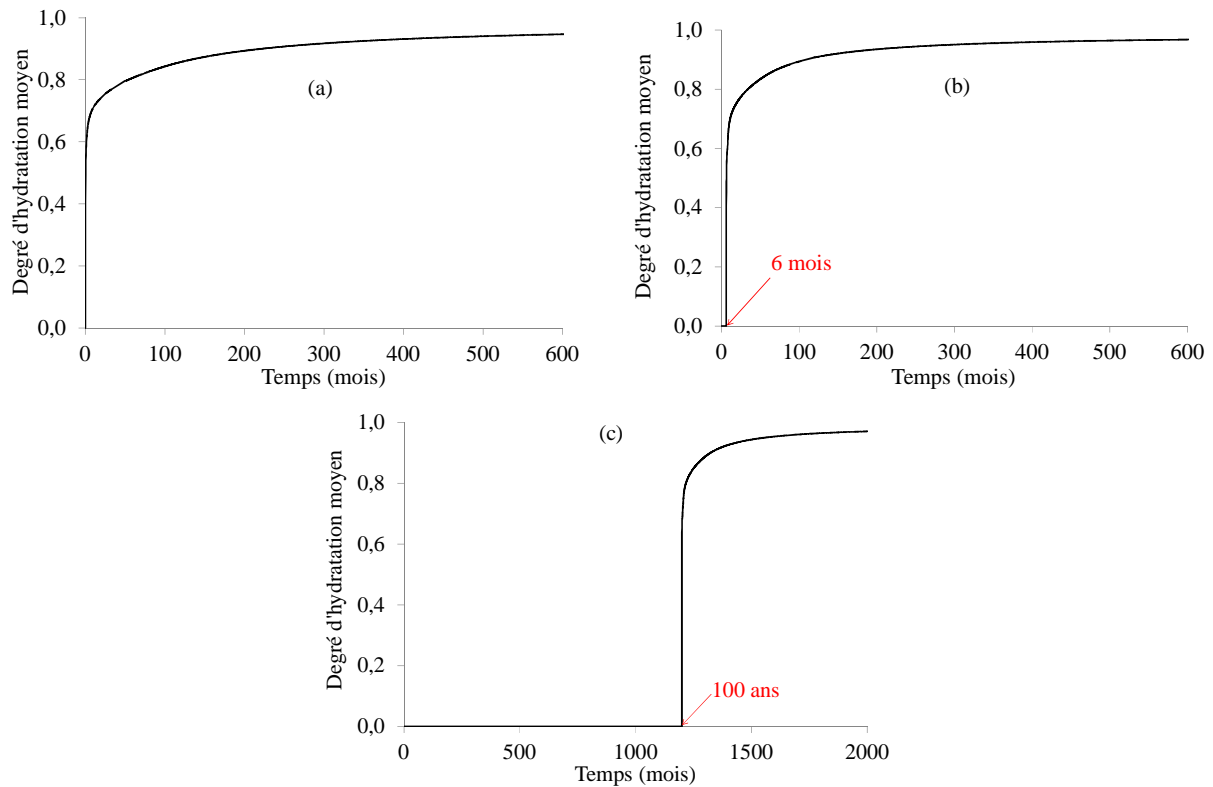


Figure 80: Evolution du degré d'hydratation moyen dans le soutènement (a), le revêtement (b) et le massif (c)

4.4.2. Calcul mécanique

Le calcul mécanique a été effectué à partir de la mise en place du massif d'appui. La Figure 81 présente le champ d'endommagement dans la direction principale de traction. Lors de la phase d'échauffement, le gradient thermique observé entre le cœur chaud et les extrémités « froides » provoque une dilatation empêchée. Ceci induit un système d'autocontraintes dans le massif, avec des contraintes de compression au cœur, et des contraintes de traction sur les surfaces. Ces dernières conduisent, comme le montre la Figure 81, à un micro-endommagement en surface.

Par contre, lors de la phase de refroidissement, la distribution des contraintes s'inverse. En effet, la température diminue dans le cœur qui commence à se contracter. Cette contraction est gênée par le retrait moins important en surface, ce qui induit des contraintes de traction au cœur du massif et des contraintes de compression sur les surfaces. Avec la poursuite du refroidissement, cette contrainte de traction au cœur engendre un endommagement de traction localisé 70 jours après le coulage.

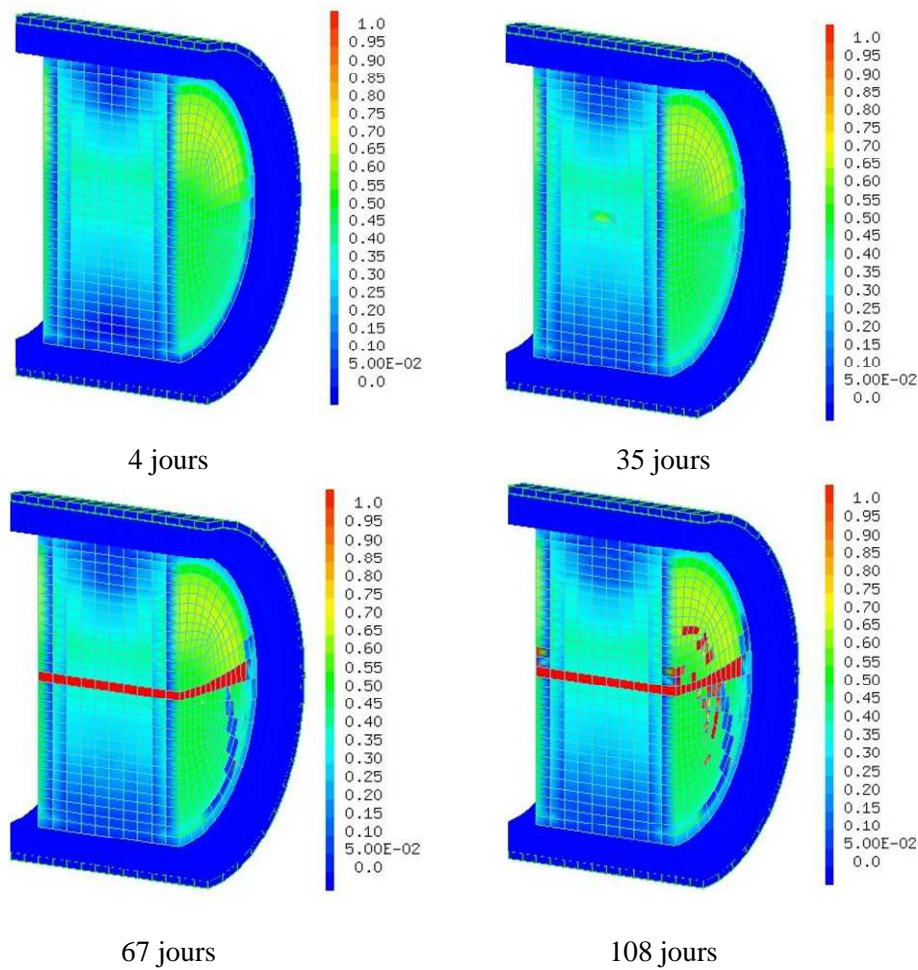


Figure 81: Champs d'endommagement dans la direction principale de traction

Le retrait empêché provoqué par le refroidissement du cœur conduit à l'amorce d'une fissure comme le montre La Figure 82. L'ouverture de cette fissure est d'environ 124 μm au cœur du massif et se propage sur plus de la moitié du massif. Son ouverture est toutefois maintenue sur les bords. (Sellier et al., 2014) ont montré que cette fissure créée au jeune âge se referme ensuite sous l'effet du confinement du massif induit par la convergence de l'argilite et du tunnel. Cette fissure, bien qu'impressionnante à moyen terme, ne porte pas préjudice à l'intégrité du massif d'appui, dans la mesure où elle se referme à long-terme. Le massif d'appui est alors en mesure de jouer son rôle de butée pour l'argile gonflante.

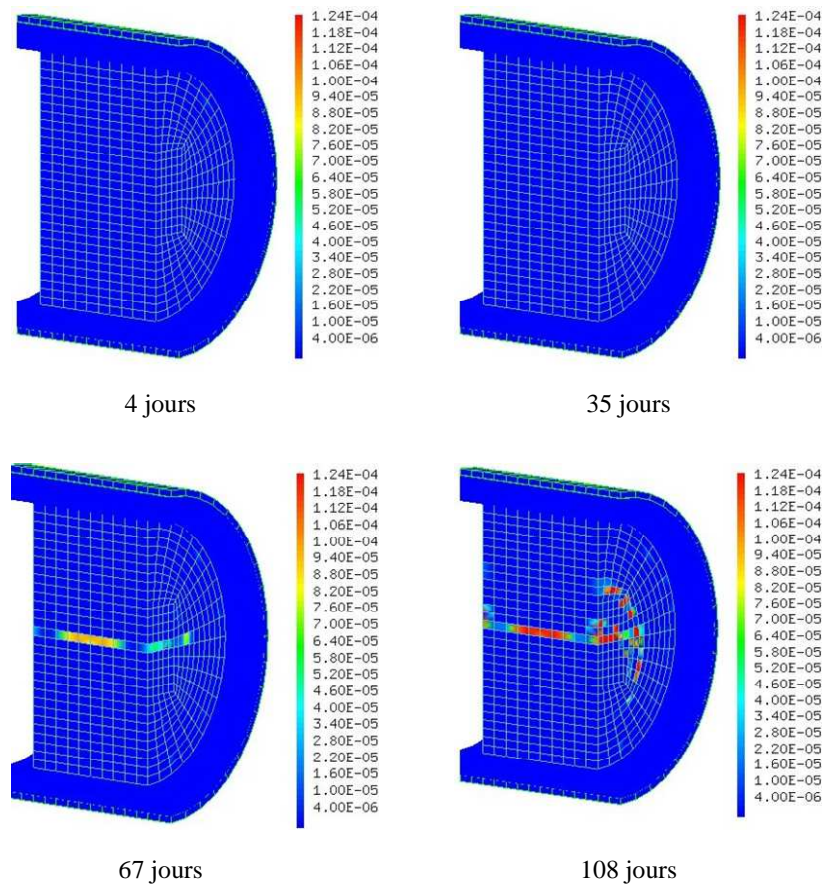


Figure 82: Champs d'ouverture de fissure dans la direction principale de traction (m)

5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons proposé une nouvelle définition du degré d'hydratation moyen du liant bas-pH. Ce degré d'hydratation permet, en effet, de prendre en compte l'hydratation supplémentaire de la silice non-hydratée à 28 jours caractérisée par la formation de nouveaux C-S-H. Ces derniers vont augmenter la cohésion du matériau, ce qui va influencer les propriétés mécaniques à long-terme. Ainsi, grâce à la loi empirique proposée par De Schutter et Taerwe (1996), nous avons pu déterminer l'évolution des propriétés mécaniques du matériau en fonction du degré d'hydratation moyen.

Ce couplage chemo-mécanique nous a permis, ensuite, d'effectuer une application pour le calcul d'un élément de la structure de stockage.

Le calcul a permis de mettre en évidence un échauffement assez important au cœur du massif d'appui (57°C). Cette phase d'échauffement induit une microfissuration diffuse sur les surfaces soumises à la convection qui développent des contraintes de traction. Mais lors de la phase de refroidissement, on a pu observer l'amorce d'une fissure sur plus de la moitié du massif, dû au retrait thermique empêché. Les effets structuraux de cette fissure à long-terme ont été, par ailleurs, étudiés par Sellier et al. (2014)

qui ont montré que celle-ci se referme sous l'effet du fluage de l'argilite. Le massif est alors en mesure de s'opposer à la poussée de l'argile gonflante.

Conclusions & perspectives

CONCLUSIONS GENERALES

L'un des bétons prévus pour être utilisé dans les structures de scellement des structures de stockage profond des déchets radioactifs (conformément au cahier des charges de l'ANDRA) est à base d'un liant composé appelé liant « bas-pH ». Ce type de liant, contrairement aux liants composés couramment utilisés, se caractérise par une forte teneur en additions minérales, ce qui induit une modification des processus d'hydratation (cinétique, composition chimique). En effet, l'hydratation des pâtes bas-pH est plus complexe que celle des liants ordinaires et conduit à une grande diversité des hydrates. Les principaux hydrates formés à long-terme sont des silico-aluminates de calcium hydratés pauvres en calcium (rapport C/S inférieure à 1) et incorporant de l'aluminium (C-A-S-H). Ces hydrates sont susceptibles d'évoluer chimiquement à long-terme.

Dans un premier temps, des essais basés sur une caractérisation du solide à travers des analyses MEB-EDS, ont été réalisés sur le liant « bas-pH » T^L. Contrairement aux études antérieures (Codina, 2007 ; Bach, 2010) qui se sont focalisées sur l'analyse de la phase hydratée, le plan expérimental avait pour objectif de qualifier à diverses échéances la stœchiométrie des hydrates et des anhydres, afin de juger de l'évolution chimique du matériau sur un temps relativement long. Les essais ont été conduits sur des échantillons conservés à deux températures (20 et 50°C). Pour chacun des échantillons, et afin de tenir compte de l'hétérogénéité de la pâte, l'analyse a été effectuée sur différentes zones (5 zones/échantillon), avec 5 profils par zones (2500 mesures/zone). Les essais nous ont notamment permis de montrer que le rapport C/S de la pâte hydratée tend vers le rapport C/S du mélange initial avec une cinétique lente.

Afin de prendre en compte les spécificités des liants bas-pH (cinétique d'hydratation, hydrates formés), **un modèle d'évolution chimique « long-terme »** a été proposé. La synthèse bibliographique avait, en effet, montré que les modèles d'hydratation (macroscopiques) existants ne permettaient pas la simulation de l'évolution chimique des liants bas-pH à long-terme. Ces modèles ont été conçus pour évaluer la cinétique d'hydratation au jeune âge (entre 0 et 28 jours environ), et ne sont pas adaptés pour déterminer l'évolution du matériau sur des durées de plusieurs années. Le modèle d'évolution chimique « long-terme » proposé permet de prendre en compte les observations mises en évidence dans le programme expérimental et dans la littérature. Pour cela, il est basé sur l'équation de conservation de la masse calcium, qui permet de décrire les échanges de calcium entre les différents hydrates et anhydres. Cette équation intègre les cinétiques d'échanges qui sont fonction de l'écart à l'équilibre thermodynamique, de la microstructure et de la température. Ainsi, en se basant sur la courbe d'équilibre simplifiée représentant l'évolution du rapport C/S en fonction de la concentration en calcium liquide, le modèle permet de prédire l'évolution chimique à long-terme de ces liants

fortement substitués et notamment le supplément d'hydratation par « calcification » de la silice non-hydratée à court-terme.

Ce modèle utilise en conditions initiales les résultats du modèle d'hydratation « court-terme » (composition chimique, cinétique, et teneur en eau). La simulation de l'évolution chimique des liants bas-pH B^{40} et T^L a été réalisée. Au final, le modèle proposé est capable de décrire l'évolution chimique de ce type de liant à long-terme.

Nous avons, par ailleurs, étudié les différentes approches pour prédire le développement des propriétés mécaniques du béton au cours de l'hydratation. Pour ce travail, nous avons choisi d'adopter une approche simplifiée qui consiste à modéliser l'évolution des propriétés mécaniques au cours de l'hydratation avec la loi empirique de De Schutter et Taerwe (1996).

Pour mieux prendre en compte la contribution des hydrates créés après 28 jours, **une nouvelle variable d'hydratation moyenne** a été définie. Cette variable caractérise l'hydratation du liant à travers l'évolution du calcium fixé par la silice (création de C-S-H). Elle est calculée à l'aide des résultats du modèle d'hydratation « court-terme » de 0 à 28 jours. Au-delà de 28 jours, elle est calculée avec les résultats du modèle d'évolution chimique « long-terme » qui prévoit la formation de nouveaux C-S-H issus de la poursuite de réactivité de la silice non-hydratée à 28 jours avec les hydrates formés, qui vont contribuer à la densification et à l'augmentation de la cohésion du matériau.

Finalement, nous avons effectué une application au calcul du comportement du massif d'appui du dispositif de scellement d'une galerie de stockage (CIGEO). Ce massif d'appui dont le rôle est de s'opposer à la poussée de l'argile gonflante est en béton « bas-pH ». Le calcul 3D a été réalisé en utilisant le modèle d'hydratation « court-terme », le modèle d'évolution chimique « long-terme » et un modèle mécanique développé au LMDC permettant de prédire le risque de fissuration, en intégrant le comportement non linéaire du béton (déformations différées et endommagement). D'un autre côté, pour tenir compte du phasage de la mise en place des différents éléments de la structure, on a repris le principe du temps de latence, défini par (Kolani, 2012), qui permettait de ne pas déclencher l'hydratation de l'élément, tant que celui-ci n'a pas été mis en place. Ceci a permis de prendre en compte une méthodologie de construction par couches successives sans pour autant recourir à un maillage complexe de la structure.

Le calcul a permis de mettre en évidence un échauffement assez important au cœur du massif d'appui (57°C). Cette phase d'échauffement induit une microfissuration diffuse sur les surfaces extérieures. En revanche, lors de la phase de refroidissement, on a pu observer l'amorce d'une fissure localisée sur plus de la moitié du massif, dû au retrait thermique empêché. Les effets structuraux de cette fissure à long-terme ont été, par ailleurs, étudiés par (Sellier et al., 2014) qui ont montré que celle-ci se referme

sous l'effet du fluage de l'argilite. Le massif est alors en mesure de jouer son rôle de butée pour l'argile gonflante, malgré le fait qu'il ait été fissuré.

PERSPECTIVES

Le travail présenté dans ce mémoire appellerait d'autres études complémentaires. En effet, il serait intéressant de réaliser des essais complémentaires sur l'évolution chimique des bétons bas-pH à long-terme, notamment ceux utilisés par l'ANDRA in situ, dans l'objectif de confronter les résultats avec ceux issus de la simulation avec le modèle d'évolution chimique.

Le modèle d'évolution chimique, lorsqu'il est utilisé en contexte d'échanges de calcium avec l'extérieur, permet de gérer la dégradation du matériau par décalcification. L'intérêt du modèle dans ce cas réside dans la prise en compte d'un rapport C/S variable des C-S-H. Ceci permettrait de déterminer la profondeur dégradée par lixiviation pour des matériaux tels que les liants « bas-pH » qui ne contiennent pas de portlandite. Cette possibilité serait un atout pour l'analyse à très long-terme de la structure de stockage (CIGEO).

Par ailleurs, le modèle d'évolution chimique « long-terme », proposé dans ce travail, est utilisé à partir de 28 jours à la suite d'un modèle d'hydratation « court-terme ». Il peut être envisagé de l'intégrer directement au modèle d'hydratation pour une utilisation plus aisée et une description plus fine, tant des phénomènes à long-terme qu'à court-terme.

L'approche utilisée dans le modèle d'évolution chimique pourrait être étendue à la modélisation des propriétés hydro-mécaniques du béton (propriétés de transfert, module de Biot...).

La modélisation du comportement du béton bas-pH a pu être réalisée à travers un couplage du modèle d'évolution chimique avec un modèle mécanique. Ce dernier est constitué d'un modèle rhéologique pour le comportement différé du béton et d'un modèle d'endommagement (fisuration). Le modèle rhéologique pourrait faire l'objet d'améliorations. Pour les liants bas-pH, l'augmentation de la déformation de retrait (en conditions endogènes) à long-terme pourrait s'expliquer en partie par le rééquilibrage interne en calcium (retrait de décalcification interne). Il serait donc intéressant de le prendre en compte dans le modèle rhéologique. La prise en compte du fluage dit de dessiccation devrait être améliorée via des essais de fluage sous conditions hygro-mécaniques variables (succession de cycles d'humidification et de séchage sous charge). De tels essais sont en cours au LMDC de Toulouse en collaboration avec l'ANDRA dans le cadre de la thèse de H.Cagnon. Une fois ces essais terminés, le modèle de fluage et le modèle d'évolution chimique verront leur fiabilité augmentée.

Pour terminer, une confrontation du comportement prédit, à partir des modèles proposés dans ce travail, avec les résultats expérimentaux in-situ (CIGEO), serait une excellente façon d'affiner notre connaissance des différents processus envisagés dans les scénarii de vieillissement.

.

Références bibliographiques

(Acker, 1988) Acker P. (1988), *Comportement mécanique du béton : apports de l'approche physicochimique*. Thèse de Doctorat. ENPC Paris, France, 121p.

(Adenot, 1992) Adenot F. (1992), *Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment*. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France, 238 p.

(Atkinson, 1985) Atkinson A. (1985), *The time dependence of pH within a repository for radioactive waste disposal*. AERE – R 11777.

(Bach, 2010) Bach T.T.H. (2010), *Evolution physico-chimique des liants bas-pH hydratés, influence de la température et mécanismes de rétention des alcalins*. Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne, Dijon, France, 167 p.

(Bach et al., 2012) Bach T.T.H, Cau Dit Coumes C., Pochard I., Mercier C., Revel B., Nonat A. (2012), *Influence of temperature on the hydration products of low pH cements*. Cement and Concrete Research 42, pp. 805-817.

(Barbarulo, 2002) Barbarulo R. (2002), *Comportement des matériaux cimentaires : Action des sulfates et de la température*. Thèse de l'école Normale Supérieure de Cachan et Faculté des études supérieures de l'Université Laval, Québec, Canada, 300 p.

(Barret et Ménétrier, 1980) Barret P., Ménétrier D. (1980), Filter dissolution of C3S as a function of the lime concentration in a limited amount of lime water. Cement and Concrete Research 10, pp 521-534.

(Benboudjema, 2002) Benboudjema F. (2002), *Modélisation des déformations différées du béton sous sollicitations biaxiales : Application aux enceintes de confinement de bâtiments réacteurs des centrales nucléaires*. Thèse de Doctorat, Université de Marne la Vallée, France, 258 p.

(Bentz et Garboczi, 1991) Bentz D.P, Garboczi E.J (1991), *A digitized simulation model for microstructural development*, in Advances in Cementitious Materials, ed. S. Mindess, American Ceramic Society 16, (Westerville, Ohio, 1991), pp. 211-226.

(Bentz, 2005) Bentz D.P (2005), *CEMHYD3D : a three-dimensional cement hydration and microstructure development modeling package, version 3.0*. Report NISTIR-7232, NIST, Gaithersburg, M.D U.S Department of commerce, June 2005.

(Bentz et Remond, 1997) Bentz D. P., Remond S. (1997), *Incorporation of fly ash into a 3-D cement hydration microstructure model*. National Institute of Standards and Technology BFRI, NISTIR 6050.

(Bentz et al., 2000) Bentz D.P, Jensen O.M, Coats A.M, Glasser F.P (2000), *Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials, part I: Experimental and computer modeling studies on cement pastes*. Cement and concrete research 30, pp 953-962.

(Bernard et al., 2003a) Bernard O., Ulm F.J., Germaine J.T. (2003a), *Volume and deviator creep of calcium leached cement-based materials*. Cement and Concrete Research 33, pp. 1127-1136

(Bernard et al., 2003b) Bernard O., Ulm F.J., Lemarchand E. (2003b), *A multiscale micromechanics-hydration model for the early age elastic properties of cement-based materials*. Cement and Concrete Research 33, pp. 1293-1309.

(Berner, 1992) Berner U.R (1992), Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment. Waste Management, vol. 12, pp. 201–219.

- (Bourissai, 2010)** Bourissai M. (2010), *Comportement thermo-chimio-hydro-mécanique d'un ciment pétrolier au très jeune âge en conditions de prise HP/HT : Approche expérimentale et analyse par changement d'échelle*. Thèse de doctorat de l'université Paris-Est, France, 253 p.
- (Brooks, 2005)** Brooks J.J. (2005), *30-Year creep and shrinkage of concrete*. Magazine of Concrete Research, vol. 57, n° 9, pp. 545-556.
- (Buffo-Lacarrière, 2007)** Buffo-Lacarrière L. (2007), *Prévision et évaluation de la fissuration précoce des ouvrages en béton*. Thèse de l'INSA de Toulouse, France, 246 p.
- (Buffo-Lacarrière et al., 2007)** Buffo-Lacarrière L., Sellier A., Escadeillas G., Turatsinze A. (2007), *Multiphase finite element modeling of concrete hydration*. Cement and Concrete Research 37, pp. 131-138.
- (Buffo-Lacarrière et Sellier, 2011)** Sellier A., Buffo-Lacarrière L. (2011), *Chemo-mechanical modeling requirements for the assessment of concrete structure service life*. Journal of Engineering Mechanics 137, American Society of Civil Engineers, N°9, pp. 625-633.
- (Bullard et al., 2011)** Bullard J.W, Jennings H.M, Livingston R.A, Nonat A., Scherer G.W, Schweitzer J.S, Scrivener K.L, Thomas J.J (2011), *Mechanisms of cement hydration*. Cement and Concrete Research 41, pp 1208-1223.
- (Bisschop, 2003)** Bisschop J. (2003), *Evolution of solid behaviour*. Chapter 3.3 of state of the art report of RILEM-TC on Early age cracking in cementitious systems (TC 181-EAS), RILEM report 25, RILEM publications s.a.r.l, pp 27-36.
- (Byfors, 1980)** Byfors, J. (1980), *Plain concrete at early ages*. PhD Thesis, Swedish, Cement and Concrete Institute, Sweden.
- (Camps, 2008)** Camps G. (2008), *Etude des interactions chemo-mécaniques pour la simulation du cycle de vie d'un élément de stockage en béton*. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 284 p.
- (Cau Dit Coumes, 2003)** Cau Dit Coumes C. (2003), *Formulation de Bétons Bas pH, Etude Bibliographique*. Note Technique CEA DED/SEP 03/236, 107 p.
- (Cau Dit Coumes et al., 2006)** Cau Dit Coumes C., Courtois S., Nectaux D., Leclercq S., Bourbon X. (2006), *Formulating a Low Alkalinity, High Resistance and Low Heat Concrete for Radioactive Waste Repositories*. Cement Concrete Research 36, pp 2152-2163
- (Chen, 2007)** Chen W. (2007), *Hydration of slag cement: Theory, Modeling and Application*". Ph.D.Thesis, University of Twente, Netherlands, pp 241.
- (Chen et Brouwers, 2007)** Chen W., Brouwers H.J.H. (2007), *The hydration of slag, part 2: reaction models for blended cements*. J Mater Sci , n° 42, pp. 444-464.
- (Chen et al., 2004)** Chen J.J, Thomas J.J, Taylor H.F.W., Jennings H.M (2004), *Solubility and structure of calcium silicate hydrate*. Cement and Concrete Research 34, pp. 1499–1519.
- (Codina, 2007)** Codina M. (2007), *Les bétons bas pH : formulation, caractérisation et étude à long terme*. Thèse de l'INSA de Toulouse, France, 201 p.
- (Constantinides et Ulm, 2004)** Constantinides G., Ulm F.J (2004), *The effect of two types of C–S–H on the elasticity of cement-based materials: results from nanoindentation and micromechanical modeling*, Cement and Concrete Research 34, pp. 67-80.

- (Dauzères, 2010)** Dauzères A. (2010), *Etude expérimentale et modélisation des mécanismes physico-chimiques des interactions béton-argile dans le contexte du stockage géologique des déchets radioactifs*. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 258 p.
- (Damidot et Glasser, 1992)** Damidot D., Glasser F.P. (1992), *Thermodynamic investigation of the CaOAl_2O_3 - CaSO_4 - H_2O system at 50 °C and 85 °C*. Cement and Concrete Research 22, pp. 1179-1191.
- (Damidot et Glasser, 1993)** Damidot D., Glasser F.P. (1993), *Thermodynamic investigation of the CaOAl_2O_3 - CaSO_4 - H_2O system at 25°C and influence of Na_2O* . Cement and Concrete Research 23, pp. 221-238.
- (Damidot et al., 2007)** Damidot D., Bellmann F., Möser B., Sovoidnich T. (2007), *Calculation of the dissolution rate of tricalcium silicate in several electrolyte compositions*. Cement Wapno Beton 12/74 (2), pp. 57–67
- (De Schutter et Taerwe, 1995)** De Schutter G., Taerwe L. (1995), *General hydration model for Portland cement and blast furnace slag cement*. Cement and Concrete Research 25, pp. 593-604.
- (De Schutter et Taerwe, 1996)** De Schutter G., Taerwe L. (1996), *Degree of hydration based description of mechanical properties of early age concrete*. Materials and Structures 29, pp. 335-344.
- (De Schutter, 1999)** De Schutter G. (1999), *Hydration and temperature development of concrete made with blast-furnace slag cement*. Cement and Concrete Research 29, pp. 143-149.
- (De Schutter, 2002)** De Schutter G. (2002), *Finite element simulation of thermal cracking in massive hardening concrete elements using degree of hydration based material laws*. Computers and Structures 80, pp. 2035-2042.
- (Dickson et al., 2004)** Dickson C.L, Brew D.R.M, Glasser F.P (2004), *Solubilities of $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ phases at 25, 55 and 85°C*. Advanced Cement Research 16, pp. 35-43.
- (Dron, 1978)** Dron R. (1978), *l'activité pouzzolanique*. Bulletin de liaison des laboratoires des ponts et chaussées, n°93, pp. 66-69.
- (Duchesne et Reardon, 1995)** Duchesne J., Reardon E.J (1995), *Measurement and prediction of portlandite solubility in alkali solutions*. Cement and Concrete Research 25, n°5, pp 1043-1053.
- (Escalante et al., 2001)** Escalante J. I., Gomez L. Y., Johal K. K., Mendoza G., Mancha H., Mendez J. (2001), *Reactivity of blast-furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions*. Cement and Concrete Research 31, pp.1403-1409
- (Fuji et Kondo, 1981)** Fuji K., Kondo W. (1981), *Heterogeneous of calcium silicate hydrate in water at 30°C*. Journal of chemistry Society, Dalton trans 2, pp 645-651.
- (Fuji et Kondo, 1983)** Fujii K., Kondo W. (1983), *Estimation of thermodynamic data for calcium silicate hydrate (C-S-H)*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 66 (12), pp. C220–C221.
- (Fries et al., 2007)** Fries T., Weber H., Wetzig V. (2007), *Low-pH shotcrete field tests on apalinius clay samples. R&D on low-pH cement for a geological repository, 3rd workshop, Paris, June 13-14*.
- (Garcia Calvo et al., 2007)** Garcia J.L., Alonso M.C., Hidalgo A., Fernández Luco L. (2007), *Design of low pH cementitious materials based on functional requirements. R&D on low-pH cement for a geological repository, 3rd workshop, Paris, June 13-14*.

- (Garcia Calvo et al., 2010)** Garcia J.L., Alonso M.C., Hidalgo A., Fernández Luco L. (2010), *Development of low-pH cementitious materials for HLRW repositories: resistance against ground water aggression*. Cement and Concrete Research 40, pp 1290-1297.
- (Garrault et Nonat, 2001)** Garrault S., Nonat A. (2001), *Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces: experimental study and numerical simulations*. Langmuir 17, pp. 8131–8138
- (Gawin et al., 2009)** Gawin D., Pesavento F., Schrefler B. (2009), *Modeling deterioration of cementitious materials exposed to calcium leaching in non-isothermal conditions*. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering 198 (DOI :10.1016/j.cma.2009.05.005), 3051–3083.
- (Gérard, 1996)** Gérard B. (1996), *Contribution des couplages mécanique-chimie-transfert dans la tenue à long terme des ouvrages de stockage de déchets radioactifs*. Thèse de Doctorat, ENS Cachan, Paris, France, et Université de Laval, Québec, Canada, 373p.
- (Glasser et al., 1987)** Glasser F.P., Lachowski E.E, Macphee D.E (1987), *Compositional model for calcium silicate hydrate (CSH) gels: their solubilities, and free energies of formation*. Journal of the American Ceramic Society 70 (7), pp. 481-485
- (Haas, 2012)** Haas J. (2012), *Etude expérimentale et modélisation thermodynamique du système $\text{CaO-SiO}_2\text{-(Al}_2\text{O}_3\text{)-H}_2\text{O}$* . Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, France, 183 p.
- (Henocq, 2005)** Henocq P. (2005), *Modélisation des interactions ioniques à la surface des silicates de calcium hydratés*. Thèse de Doctorat en cotutelle, Université Laval, Québec, Canada, Université Cergy-Pontoise, France, 223p.
- (Hershey, 1954)** Hershey A.V. (1954), *The elasticity of an isotropic aggregate of anisotropic cubic crystals*. Journal of Applied Mechanics, vol. 21.
- (Hong et Glasser, 1999)** Hong S., Glasser F.P. (1999), *Alkali Binding in Cement Pastes, Part I: The C-S-H Phase*. Cement and Concrete Research 29, pp 1893-1903.
- (Hummel et al., 2002)** Hummel W., Berner U., Curti E., Pearson F.J, Thoenen T. (2002), Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01, Universal Publishers/uPUBLISH.com, USA, also published as Nagra Technical Report NTB 02-16, Wettingen, Switzerland.
- (Jennings et Pratt, 1979)** Jennings H.M, Pratt P.L (1979), *An experimental argument for the existence of a protective membrane surrounding Portland cement during the induction period*. Cement and Concrete Research 9, pp 501-506.
- (Justnes, 1992)** Justnes H. (1992), *Hydraulic binders based on condensed silica fume and slake lime*. 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, vol. III, pp. 284-290
- (Kolani, 2012)** Kolani B. (2012), *Comportement au jeune âge des structures en béton armé à base de liants composés aux laitiers*. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, 282 p.
- (Kolani et al., 2012)** Kolani B., Buffo-Lacarrière L., Sellier A., Escadeillas G., Boutillon L., Linger L. (2012), *Hydration of slag-blended cements*. Cement and Concrete Composites 34, pp 1009-1018.
- (Ladaoui, 2010)** Ladaoui W. (2010), *Etude expérimentale du comportement Thermo-Hydro-Mécanique à long terme des BHP destinés aux ouvrages de stockage des déchets radioactifs*. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, 284 p.

- (Le Châtelier, 1900)** Le Châtelier H. (1900), *Sur les changements de volumes qui accompagnent le durcissement des ciments*. Bulletin SEIN, Arts chimiques, 5ème série, tome 5, pp. 54-57.
- (Leung Pah Hang et al., 2013)** Leung Pah Hang T., Verdier J., Vidal T., Buffo-Lacarrière L., Bourbon X. (2013), *Hydration and properties of low pH concrete*. Consec13, Nanjing, China.
- (Liu et al., 2013)** Liu X., Guang Y., De Schutter G., Yuan Y. (2013), *Simulation of the microstructure formation in hardening self-compacting cement paste containing limestone powder as filler via computer-based model*. Materials and structures 46, pp 1861-1879.
- (Lothenbach et al., 2008)** Lothenbach B., Matschei T., Möschner G., Glasser F.P (2008), *Thermodynamic Modelling of the Effect of Temperature on the Hydration and Porosity of Portland Cement* and Concrete Research 38, pp. 1-18
- (Lothenbach et al., 2011)** Lothenbach B., Scrivener K., Hooton R.D (2011), *Supplementary cementitious materials*. Cement and Concrete Research 41, pp. 1244-1256.
- (Lu et al., 1993)** Lu P., Sun G., Young J.F. (1993), *Phase composition of hydrated DSP cement paste*. Journal of American Ceramic Society, vol. 76, n°4, pp. 1003-1007
- (Mainguy et al., 2000)** Mainguy M., Tognazzi C., Torrenti J. M., Adenot F. (2000), *Modelling of leaching in pure cement paste and mortar*. Cement and Concrete Research 30, pp. 83–90.
- (Martino, 2007)** Martino J.B. (2007), *Low heat high performance concrete used in a full-scale tunnel seal*. R&D on low-pH cement for a geological repository, 3rd workshop, Paris, June 13-14.
- (Maekawa et al., 1996)** Maekawa K., Chaube R., Kishi T. (1996), *Coupled mass transport, hydration and structure formation theory for durability design of concrete structures*. Integrated Design and Environmental Issues in Concrete Technology, in K. Sakai (ed), E&FN Spon, London, U.K., pp.83-98
- (Mc Adams, 1954)** Mc Adams W. H. (1954), *Heat Transmission*. (M. B. Company, Ed.) (McGraw Hil.), New York.
- (Mensi et al., 1988)** Mensi R., Acker P., Attolou A. (1988), *Séchage du béton : analyse et modélisation*. Materials and Structures, vol. 21, n° 121, 1988, pp. 3-12.
- (Mori et Tanaka, 1973)** Mori T., Tanaka K. (1973), *Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions*. Acta Metallurgica, vol. 21, n°5, pp. 1605-1609.
- (Nelson et al., 1990)** Nelson E. B., Vidick B., Michaux M. (1990), *Well cementing*. Houston, ed. S.e.services.
- (Neville, 1973)** Neville A.M. (1973), *Properties of concrete*. Pitman.
- (Nishiuchi et al., 2007)** Nishiuchi T., Yamamoto T., Hironaga M., UEDA H. (2007), *Mechanical properties of low pH concretes LAC, HFSC ans SAC*. R&D on low-pH cement for a geological repository, 3rd workshop, Paris, June 13-14.
- (Nonat, 2004)** Nonat, A. (2004), *The structure and stoichiometry of C-S-H*. Cement and Concrete Research 34 (9), pp. 1521-1528.
- (Nonat et al., 2001)** Nonat A., Courault A.C, Damidot D., *A new model describing the variation of C-S-H Ca/Si ratio with lime concentration in solution*, Cement, Wapno, Beton 5, pp.184– 191.

- (Parkhurst et Appelo, 2013)** Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., (2013), *Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p.
- (Papadakis, 1999a)** Papadakis V. G. (1999), *Effect of fly ash on Portland cement systems Part I. Lowcalcium fly ash*. Cement and Concrete Research 29, pp.1727-1736.
- (Papadakis, 1999b)** Papadakis V. G. (1999b), *Experimental investigation and theoretical modeling of silica fume activity in concrete*. Cement and Concrete Research 29, pp.79-86.
- (Papadakis, 2000)** Papadakis V. G. (2000), *Effect of fly ash on Portland cement systems Part II: Highcalcium fly ash*. Cement and Concrete Research 30, pp.1647-1654.
- (Pardal et al., 2009)** Pardal X., Pochard I., Nonat A. (2009), *Experimental study of Si-Al substitution incalcium-silicate-hydrate (C-S-H) prepared under equilibrium conditions*. Cement and Concrete Research 39(8), pp 637-643.
- (Perkins et Palmer, 1999)** Perkins R.B, Palmer C.D (1999), *Solubility of ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ at 5-75°C*. Geochimica et Cosmochimica Acta 63, N°13/14, pp. 1969-1980.
- (Peycelon et al., 2006)** Peycelon.H, Blanc C., Mazoin C (2006), *Long term behaviour of concrete, Influence of temperature and cement binders on the degradation (decalcification/hydrolysis) in saturated conditions*. Revue européenne de génie civil, volume 10, n°9
- (Planel, 2002)** Planel D. (2002), *Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des bétons*. Thèse de Doctorat, Université de Marne La Vallée, France, 358 p.
- (Ranaivomanana, 2010)** Ranaivomanana H. (2010), *Transferts dans les milieux poreux réactifs non saturés : application à la cicatrisation de fissure dans les matériaux cimentaires par carbonatation*. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse. France, 348 p.
- (Richardson et Groves, 1992)** Richardson I.G., Groves G.W. (1992), *Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes*. Cement and Concrete Research 22, pp. 1001– 1010.
- (Richardson et Groves, 1993)** Richardson I. G., Groves G. W (1993), *The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C–S–H) gel in hardened cement pastes*. Cement and Concrete Research 23 (1), pp 131–138.
- (Seidell, 1919)** Seidell A. (1919), *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*. D. Van Nostrand Co., New York.
- (Stein et Stevels, 1964)** Stein H.N, Stevels J.M (1964), *Influence of silica on the hydration of 3CaO, SiO₂*. Journal of Applied Chemistry 14, pp 338-346.
- (Sellier, 2006)** Sellier A. (2006), *Modélisations numériques pour la durabilité des ouvrages de Génie Civil*. Mémoire d'habilitation à diriger les recherches, Université Paul Sabatier, Toulouse III, 156p.
- (Sellier et Buffo-Lacarrière, 2009)** Sellier A., Buffo-Lacarrière L. (2009), *Towards a simple and unified modelling of basic creep, shrinkage and drying creep of concrete*. European Journal of Environmental and Civil Engineering 13, N°10, pp. 1161-1182.

- (Sellier et al., 2012)** Sellier A., Buffo-Lacarrière L., Multon S., Vidal T., Bourbon X. (2012), *Nonlinear basic creep and drying creep modelling*. In Rossi & Tailhan (Ed.), SSCS conference, Aix en Provence.
- (Sellier et al., 2013)** Sellier A., Casaux-Ginestet G., Buffo-Lacarrière L., Bourbon X. (2013), *Orthotropic damage coupled with localized crack reclosure processing. Part I: Constitutive laws*. Engineering Fracture Mechanics 97, pp. 148-167.
- (Sellier, 2014)** Sellier A. (2014), PN CEOS: Livrable principal n°4, Chapitre 10, Version d'octobre 2014.
- (Sellier et al., 2014)** Sellier, A., Buffo-lacarriere, L., Casaux-Ginestet, G. (2014), *Modélisation du comportement THM des ouvrages cimentaires en situation de stockage : analyse fine des processus de déformation / fissuration*. Rapport final relatif aux simulations réalisées par le LMDC , ref ANDRA : CGRPFEP140014, 72p.
- (Souyris, 2012)** Souyris P. (2012), *Prédiction des propriétés poro-élastiques et de sorption d'eau en fonction du développement de la microstructure des matériaux cimentaires*. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, 184 p.
- (Taylor, 1997)** Taylor H. F. W. (1997), *Cement Chemistry*. Edition Thomas Telford (2nd Ed.), Londres.
- (Taylor et al., 2010)** Taylor R., Richardson I.G, Brydson R.M.D (2010), *Composition and microstructure of 20-years old ordinary Portland cement ground granulated blast furnace slag blends containing 0 to 100% slag*. Cement and Concrete Research 40, pp. 971–983.
- (Torrenti et Benboudjema, 2005)** Torrenti J.M., Benboudjema F. (2005), *Mechanical threshold of cementitious materials at early age*. Materials and Structures 38, n°277, pp. 299-304.
- (Ulm et Coussy, 1998)** Ulm F-J., Coussy O. (1998), *Couplings in early-age concrete: From material modeling to structural design*. International Journal of Solids and Structures, vol. 35, n°31-32, pp. 4295-4311.
- (Van Breugel, 1997)** Van Breugel K. (1997), *Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement based materials*. PhD thesis, University of Delft, Netherlands.
- (Vuorio et Hansen, 2007)** Vuorio M., Hansen J (2007), *Long-term safety and durability related studies on low-pH grouting materials*. R&D on low-pH cement for a geological repository, 3rd workshop, Paris, June 13-14.
- (Waller, 1999)** Waller V. (1999), *Relations entre composition des bétons, exothermie en cours de prise et résistance en compression*. Thèse de Doctorat, ENPC Paris, France, 297p.
- (Waller et al., 2004)** Waller V., D'Aloia L., Cussigh F., Lecrux S. (2004), *Using the maturity method in concrete cracking control at early ages*. Cement and Concrete Composites 26, pp. 589-599.
- (Wang et Lee, 2010)** Wang X.Y., Lee H.S (2010), *Modeling the hydration of concrete incorporating fly ash or slag*. Cement and concrete Research 40, pp.984-996.
- (Wang et al., 2010)** Wang X.Y., Lee H.S., Park K.B., Kim J.J., Golden J.S. (2010), *A multi-phase kinetic model to simulate hydration of slag-cement blends*. Cement and Concrete Composites 32, pp. 468-477.

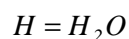
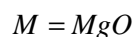
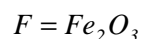
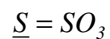
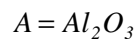
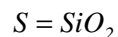
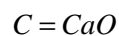
(Warren et Reardon, 1994) Warren C.J, Reardon E.J (1994), *The solubility of ettringite at 25°C*. Cement and Concrete Research 25, N°8, pp. 1515-1524.

(Weigler et Karl, 1974) Weigler H., Karl S. (1974), *Junger Beton*. Betonwerk+Fertigkeit technik, 6, pp. 392-401, 7, pp. 481-484.

Annexes

Annexe A : Système de notation et hypothèses

La notation cimentière est utilisée pour écrire la formule chimique des oxydes :



Le système de notation présenté dans le Tableau 34 est adopté. Dans ce système de notation, on ne considère que les phases silico-calciques. On fait l'hypothèse que seulement les phases siliceuses (C-S-H ou silice anhydre) peuvent fixer le calcium, c'est pourquoi on ne considère pas l'alumine et l'oxyde de fer (anhydre) du clinker et du laitier.

Tableau 34: Système de notation adopté

i k \ j	Clinker		Fumée de silice		Laitier	
	anhydre	hydrate	anhydre	hydrate	anhydre	hydrate
C	C	CH	-	-	C	-
S	S	$C_{1,7}SH_{2,1}$	S	$C_{1,15}SH_{1,1}$	S	$C_{C/S}SH_{H/S}$
A+F	-	C_3AH_6 AFm, AFt...	-	-	-	AFm, AFt

Les phases considérées dans ce système de notation comprennent les produits d'hydratation et les phases anhydres (à 28 jours).

Les phases hydratées du clinker (à 28 jours) sont : les C-S-H ($C/S=1.7$), les aluminates de calcium (AFm, AFt, hexahydrates) et la portlandite (CH). Les phases anhydres sont le calcium (C) et la silice (S).

Pour la fumée de silice, les phases hydratées (à 28 jours) sont des C-S-H avec un rapport C/S de 1.15 formés par la réaction pouzzolanique et la phase anhydre est de la fumée de silice composé majoritairement de silice anhydre.

Les hydrates du laitier à 28 jours sont : les C-S-H (avec un rapport C/S évolutif et dépendant du taux de substitution (Kolani et al., 2012)) et les aluminates de calcium (AFm, AFt). L'hydrotalcite n'est pas considérée, car seulement les phases pouvant fixer ou fournir le calcium sont présentées. Les anhydres du laitier à 28 jours sont le calcium et la silice.

Annexe B : Imagerie issue du microscope électronique à balayage MEB et analyse thermique (ATG-DTG)

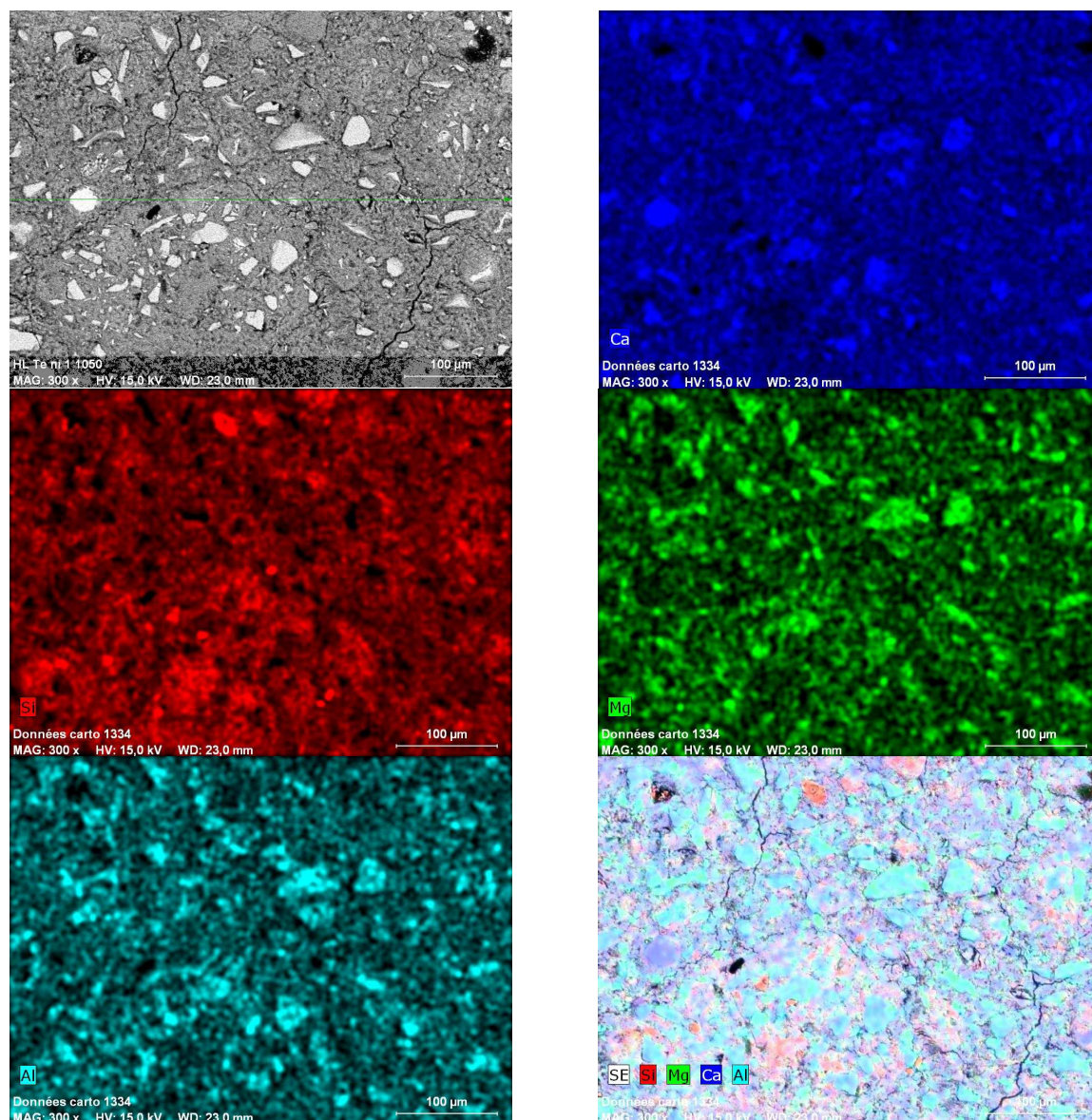


Figure 83: Exemple d'imagerie MEB (échantillon conservé 6 mois à 20°C)

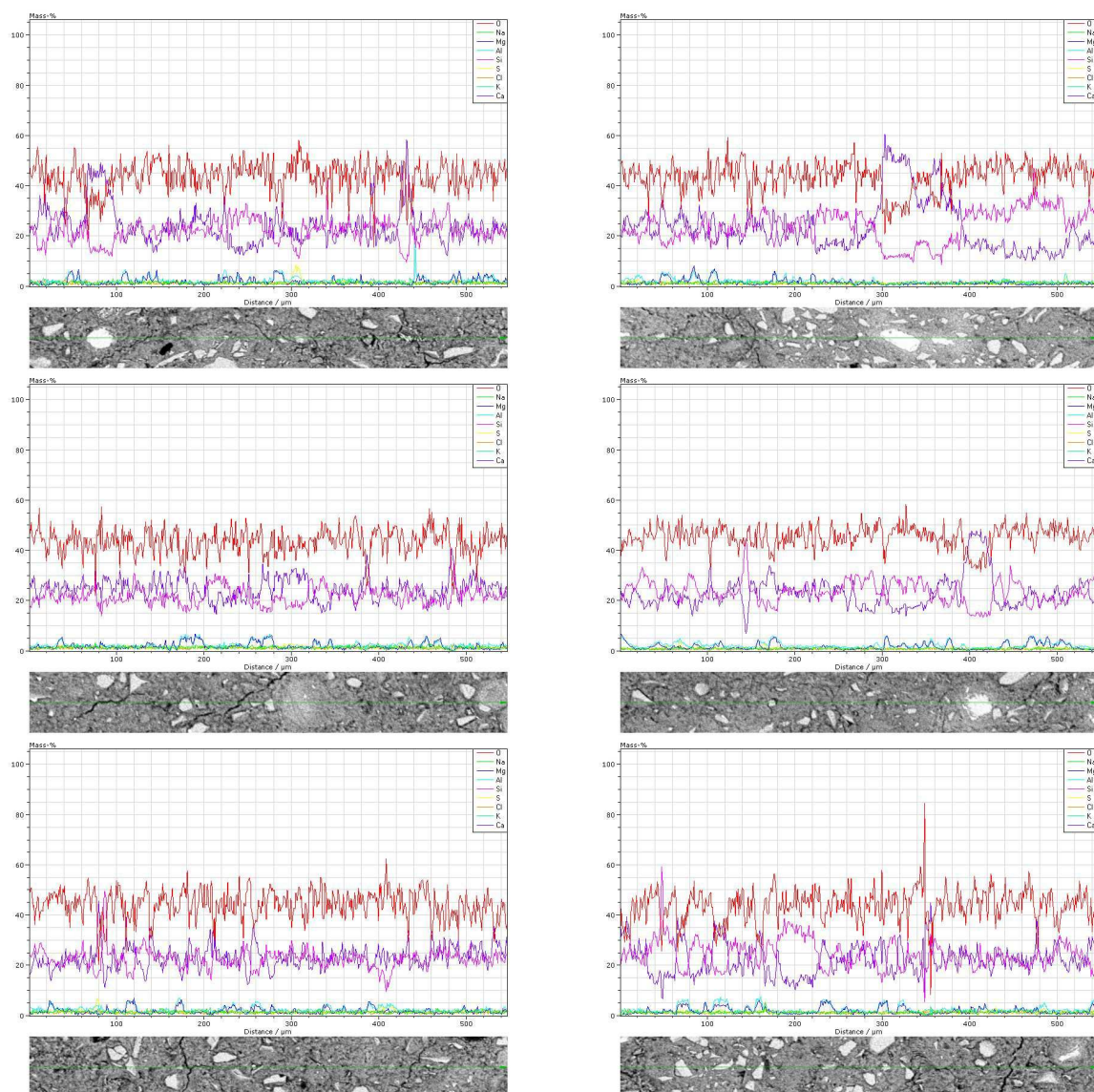


Figure 84: Exemple de profils MEB

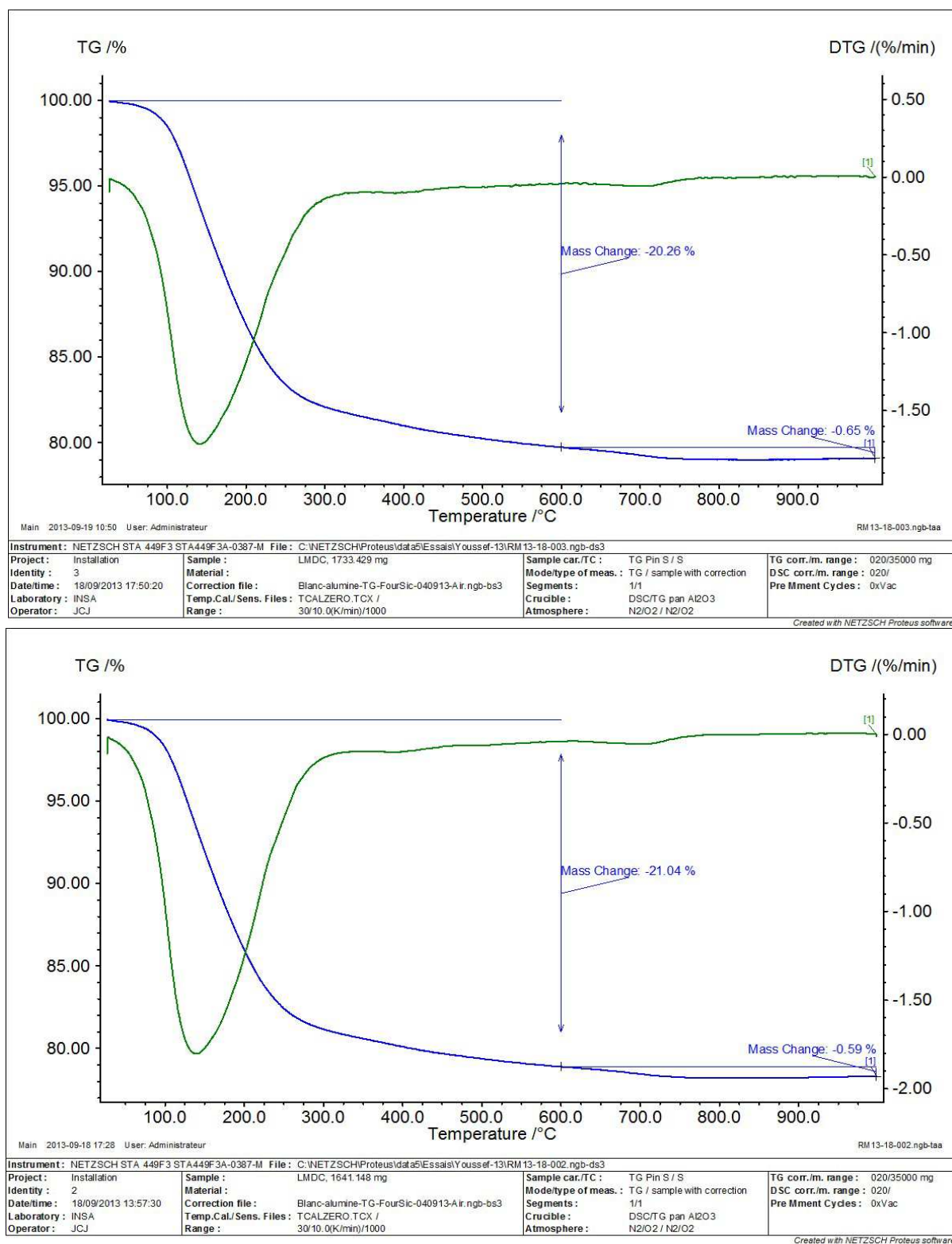


Figure 85: Analyse thermique de la pâte hydratée du liant T^L à 28 jours